



PhD értekezés

**A légköri aeroszol inherens és látszólagos abszorpció
jellemzőinek és az abszorpció spektrum
jelentéstartalmának fotoakusztikus vizsgálata**

Utry Noémi

Környezettudományi Doktori Iskola

Optikai és Kvantumelektronikai Tanszék

Szegedi Tudományegyetem, Természettudományi és Informatikai Kar

Témavezetők:

Dr. Bozóki Zoltán, egyetemi tanár

Dr. Ajtai Tibor, tudományos munkatárs

Szeged

2015

Tartalom

Rövidítések jegyzéke	3
1. Bevezetés	4
2. Irodalmi áttekintés.....	7
2.1. A légköri aeroszol.....	7
2.2. Az aeroszol abszorpció sajátosságai.....	12
2.2.1. A fényelnyelő összetevők jellemzése.....	12
2.2.2. Az abszorpció sajátosságok elméleti háttere	19
2.2.3. A fényelnyelő összetevők szelektív azonosítása-Az Aethalometer modell	24
2.3. Az abszorpció sajátosságokhoz köthető mérés technikai problémák.....	26
2.4. Alkalmazott mérési módszerek.....	30
2.4.1. Az aeroszol optikai abszorpció mérése	31
2.4.2. A tömegkoncentráció mérése.....	37
2.4.3. A méreteloszlás mérése	39
3. Célkitűzések.....	41
4. Kísérleti eredmények és értékelésük.....	44
4.1. Egyedi aeroszol összetevők laboratóriumi vizsgálata	44
4.1.1. Mesterségesen előállított széntartalmú összetevők	44
4.1.2. A légköri humuszszerű anyag (HULIS).....	55
4.1.3. Ásványi por összetevők.....	67
4.2. Valós idejű mérések terepi körülmények között	80
5. Összefoglalás	96
6. Köszönetnyilvánítás	104
7. Irodalomjegyzék.....	105

Rövidítések jegyzéke

Rövidítés	Angolul	Magyarul	Ismertetés a dogozatban
4-λ PAS	four-wavelength photoacoustic spectrometer	négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő	34. oldal
AAE	Absorption Angström exponent	abszorpciós Angström exponens	23. oldal
BC	black carbon	korom aeroszol	15. oldal
BrC	brown carbon	barna szén aeroszol	16. oldal
CMD	count median diameter	szám szerinti medián átmérő	58. oldal
CPC	condensation particle counter	kondenzációs részecske számláló	39. oldal
HULIS	humic-like substances	humusz-szerű anyag	17. oldal
EC	elemental carbon	az aeroszol elemi széntartalma	13. oldal
IR	infrared	infravörös	
LAC	light absorbing component	az aeroszol fényelnyelő összetevői	4. oldal
LG	levoglucosan	levoglükózán	82. oldal
MAC	mass absorption efficiency	fajlagos abszorpciós együtttható	21. oldal
MD	mineral dust	ásványi por	18. oldal
N ₁₀₀ és N ₂₀	number concentration of particle mode with count median diameter of 100 nm or 20 nm	100 és 20 nm szám szerinti medián átmérőjű módusba eső részecskék koncentrációja	86. oldal
PM	particulate matter	aeroszol részecskék	29. oldal
RH	relative humidity	relatív páratartalom	
OAC	optical absorption coefficient	optikai abszorpciós együtttható	20. oldal
OC	organic carbon	az aeroszol szerves széntartalma	13. oldal
OM	organic matter	az aeroszol szerves anyaga	25. oldal
OPC	optical particle counter	optikai részecskeszámláló	40. oldal
SMPS	scanning mobility particle sizer	pásztázó mozgékonyaság szerinti részecske szeparátor	39. oldal
TC	total carbon	az aeroszol teljes széntartalma	89. oldal
UV	ultraviolet	ultraibolya	

1. Bevezetés

A légköri aeroszol napjainkra kitüntetett figyelmet vívott ki a légkörkémi és -fizikai kutatások területén elsősorban a felhőképződésre, a Föld-légkör rendszer sugárzásos egyensúlyára és az emberi egészségre gyakorolt hatásainak köszönhetően. Az utóbbi időben kiemelt figyelem irányul a légköri aeroszol azon összetevőire, melyek nemcsak szórják, hanem kisebb-nagyobb mértékben el is nyelik a rájuk eső fényt elsősorban a látható, illetve az ultraibolya és a közeli infravörös tartományban. A fényelnyelő légköri aeroszolak (LAC-light absorbing component) között kiemelkedő fontossággal bír a légköri korom, amely részét képezi az ún. légköri széntartalmú aeroszol-frakciónak. (E frakció tartalmaz fényelnyelő és nem fényelnyelő komponenseket is). Egy közelmúltban megjelent tudományos összegzés szerint a légköri korom a második legfontosabb éghajlat-módosító légköri összetevő (csak a szén-dioxid rendelkezik nagyobb klimatikus hatással). Ugyanakkor ez a klimatikus hatás jelenleg még csak extrém nagy bizonytalansággal meghatározott [Bond et al., 2013]. Egyes tanulmányok szerint a légköri aeroszol széntartalmú frakciója, amely a légköri szálló por tömegkoncentrációjában elhanyagolható hányadot képvisel, élettani hatása miatt kiemelkedő jelentőséggel bír, azaz jelentős mértékben felelős a szálló por egészségkárosító hatásáért [WHO Regional Office for Europe, 2007]. A fényelnyelő légköri aeroszolak vonatkozásában a széntartalmú frakción kívül említést érdemelnek még az ásványi porok, illetve az újonnan felfedezett légköri humuszszerű anyag (HULIS).

Az abszorpciós spektrum az egyetlen olyan valós időben mérhető fizikai jellemző, amely az általánosan elfogadott elméletek szerint mind az éghajlati hatás, mind a kibocsátó forrás, mind pedig az élettani hatások vonatkozásában információkat hordoz a légköri aeroszol részecskékről. Ezért a légköri aeroszol abszorpciós tulajdonságainak tanulmányozása napjaink egyik aktuális és kiemelt jelentőségű tudományos célkitűzése. Fontossága ellenére a fényelnyelő aeroszolak abszorpciós sajátosságaira vonatkozóan csupán korlátozott ismeretekkel rendelkezünk.

Ennek számos oka van, kezdve az abszorptív légköri aeroszol összetételéről és a légköri körülmények abszorpciós sajátosságokat befolyásoló hatásáról rendelkezésre álló hiányos ismeretekkel, az abszorpciós sajátosságok és a kémiai összetétel közötti kapcsolat egyértelmű azonosításának hiányán át, egészen az aeroszolak abszorpcióját megbízhatóan mérő mérőműszerek hiányáig. Az abszorptív összetevőkre vonatkozó ismeretek hiánya különösen igaz a légköri humuszszerű anyag (HULIS) esetén, amelyről csak néhány aeroszol fázisban mért adat áll a rendelkezésünkre [Dinar et al., 2008]. Annak ellenére, hogy mind az ásványi porra, mind pedig a széntartalmú aeroszolakra vonatkozóan nagyszámú légköri mérési adat lelhető fel a szakirodalomban, az immissziós mérésekből levont következtetések nem általános érvényűek és nagy bizonytalansággal terheltek. Ennek egyik, ha nem a legfőbb oka azoknak a kontrollált laboratóriumi körülmények között elvégzett modellkísérleteknek a hiánya, melyek célja annak vizsgálata, hogy hogyan módosítják a környezeti hatások az aeroszolak inherens optikai tulajdonságait. Különösen a korom aeroszolak esetén jelent problémát a laboratóriumi körülmények között előállított modell aeroszolak hiánya [Baumgardner et al., 2012]. Az ásványi porok esetében jelentős mérés technikai problémát jelent, hogy a fény-anyag kölcsönhatást szinte teljes mértékben dominálja a szórás az elnyelés kárára, ami kiemelten nehezíti teszi az abszorpciós sajátosságok megbízható és pontos meghatározását [Moosmüller et al., 2012].

A valós légköri körülmények között megvalósított terepi mérések utóbbi időben megjelent eredményei igazolták, hogy az abszorpciós spektrum a kémiai összetétel és így a kibocsátó forrás valós időben is mérhető indikátora lehet. Ugyanakkor jelenleg még csak kezdetleges ismeretek állnak rendelkezésünkre a mért abszorpciós spektrumok és az egyéb mikrofizikai-kémiai jellemzők közötti összefüggésekről.

Az abszorpciós spektrum a légköri aeroszolak egyik legnehezebben mérhető fizikai paramétere [Lack et al., 2006]. Ugyanakkor a tudományos közvélemény már régóta egyetért abban, hogy az aeroszolak abszorpciós spektrumának pontos és megbízható meghatározására a fotoakusztikus spektroszkópia az egyik legígéretesebb mérés technikai eljárás.

Ennek ellenére csak az utóbbi években jelentek meg a valós légköri körülmények között is megfelelő érzékenységgel és megbízhatóan működő fotoakusztikus elvű mérőműszerek, új lehetőséget teremtve a légköri aeroszolok abszorpciós válaszána vizsgálatában.

Az SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoportjában kifejlesztett négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő (4- λ PAS) az alkalmazott széles mérési hullámhossztartománynak, illetve az ultraibolya gerjesztő fényforrásoknak köszönhetően egyedülálló módon alkalmas az abszorpciós spektrum finomszerkezetének vizsgálatára is. E fényforrásra alapozva a kutatócsoport 2003 óta folytat kutatásokat, melyekbe 2010-ben kapcsolódtam be. Doktori munkám célja a klíma-releváns aeroszol összetevők abszorpciós tulajdonságainak laboratóriumi, továbbá terepi körülmények közötti vizsgálata, illetve a mért abszorpciós spektrum és az egyéb mikrofizikai-kémiai jellemzők közötti összefüggések feltárása.

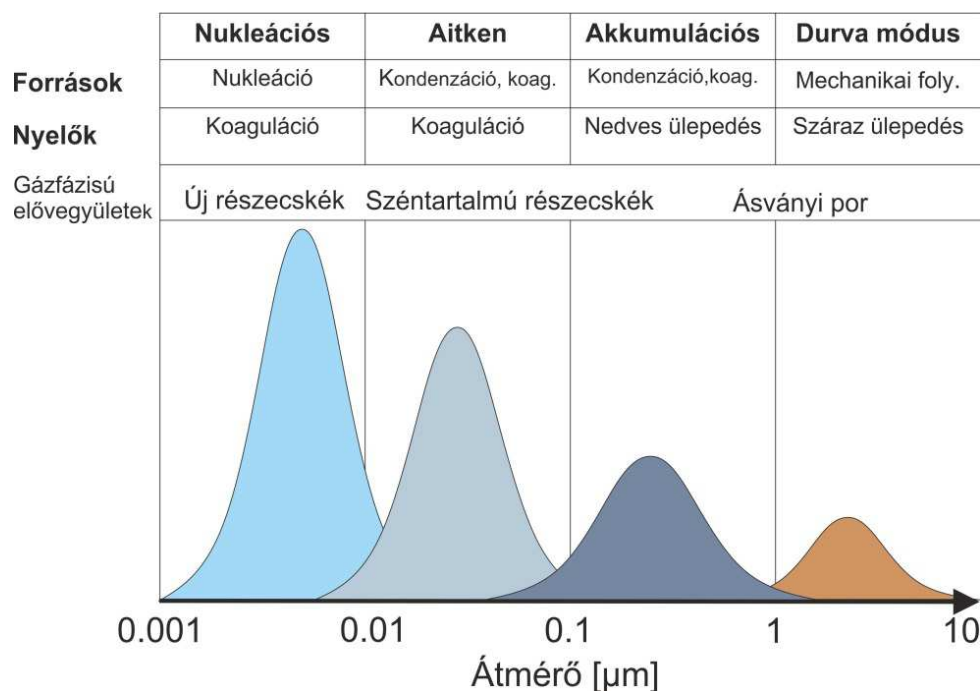
2. Irodalmi áttekintés

2.1. A légköri aeroszol

Az aeroszol gáznemű közegben elosztatott szilárd és/vagy cseppfolyós részecskék kolloid diszperz rendszere. Ahogyan már a Bevezetésben említésre került, a légköri aeroszokok elsősorban az éghajlatra és az emberi egészségre gyakorolt hatásuk miatt állnak a tudományos érdeklődés homlokterében. A légköri aeroszokok változatos kémiai összetételű és eredetű részecskék. Mind élettani mind pedig klimatikus hatásukat kémiai és mikrofizikai tulajdonságaik összessége határozza meg. Fontos hangsúlyozni, hogy az aeroszokok mikrofizikai tulajdonságai jelentősen eltérnek a tömbi anyagétól. A méreteloszlást, optikai sajátosságokat és a morfológiát is magába foglaló ún. mikrofizikai sajátosságok közül, amint azt az alábbiakban látni fogjuk, a méret és a spektrális válasz is kiemelt jelentőségű paraméter. Ebben a fejezetben ezért a légköri aeroszol méretbeli sajátosságait és egészségügyi, továbbá élettani szerepét együttesen ismertetem.

Ezt az általános jellemzést vázlatosan és elsősorban a széntartalmú- és az ásványi por aeroszokok aspektusából mutatom be. Az általános ismertetést követően a dolgozat középpontjában álló optikai sajátosságokról külön fejezetben adok áttekintést.

A részecskék mérete széles határok között, néhány nanométertől egészen a 100 mikrométeres átmérőig változhat. A légköri aeroszol méreteloszlását logaritmikusan normális eloszlásfüggvényekkel írhatjuk le, ahol általánosságban négy módust szokás elkülöníteni (1. ábra). A részecskék átmérője (d) alapján a következő tartományokat különböztethetjük meg: a nukleációs tartomány $d < 0,01 \mu\text{m}$, az Aitken tartomány $d \approx 0,01 - 0,1 \mu\text{m}$, az akkumulációs tartomány $d \approx 0,1 - 1 \mu\text{m}$ és a durva tartomány $d > 1 \mu\text{m}$ [Raes et al., 2000]. A $d < 1 \mu\text{m}$ méretfrakciót összefoglalóan finom tartománynak is nevezik.



1. ábra. A légköri aeroszol méreteloszlását jellemző módusok és az azt befolyásoló kémiai és fizikai folyamatok.

A részecskék mérete utal képződési mechanizmusaik, forrásaik és nyelőik jellegére. A durva részecskék mechanikai úton, szárazföldi környezetben elsősorban a földfelszíni kőzet, talaj aprózódásával képződnek (elsődleges részecskék). A finom részecskék egy része szintén elsődleges részecskeként kerül a légkörbe természetes és antropogén forrásokból.

Képződhetnek továbbá a kibocsátott elővegyületekből kémiai reakciók során keletkező alacsony gőznyomású gázok, valamint égési folyamatok során levegőbe kerülő magas hőmérsékletű gőzök nukleációjával és kondenzációjával (másodlagos részecskék) [Finnlayson-Pitts és Finnlayson, 2001].

Ennek értelmében az egyes mérettartományokba eső részecskék képződésük módja, ezáltal kémiai összetételük alapján is elkülöníthetők egymástól (1.ábra). A széntartalmú komponensek közül a korom részecskék tipikusan az Aitken módusba eső nanoméretű fraktál aggregátumok. A széntartalmú aeroszolok biomasszaégetés során keletkező bizonyos hányada az akkumulációs tartományhoz is hozzájárul.

Az ásványi por részecskék, melyek a talaj közeli légmozgások felporzó hatása révén kerülnek a légtérbe, a legtöbb aeroszol típussal ellentétben az akkumulációs és a durva módusban egyaránt megtalálhatóak [Todd et al., 2007; Reid et al., 2003b]. Méretük néhány száz nm-től néhány száz μm -ig terjed.

A részecskék mérete döntően befolyásolja a légköri tartózkodási idejüket is. Az $0,1\ \mu\text{m}$ -nél kisebb aerodinamikai átmérőjű részecskék (köztük a korom) koncentrációja a koaguláció és kondenzáció miatt, az $1\ \mu\text{m}$ -nél nagyobb részecskék (köztük a durva ásványi részecskék) száma a gravitációs ülepedés révén a légkörben gyorsan csökken. A $0,1$ és $1\ \mu\text{m}$ közötti, a széntartalmú és ásványi aeroszol részecskék egy részét tartalmazó akkumulációs módus esetén a nyelő folyamatok sebessége kicsi, így a légköri tartózkodási időnek ebben a mérettartományban maximuma van. A módus részecskéi nedves ülepedéssel távoznak a légkörből, így átlagos légköri tartózkodási idejük a légköri vízgőzéhez hasonlóan $\sim 5\text{-}7$ nap.

A légköri aeroszol viszonylag rövid tartózkodási ideje azt eredményezi, hogy – szemben az egyenletes légköri eloszlást mutató üvegházhatású gázokkal – a részecskék koncentrációja a kibocsátás környezetében lesz a legnagyobb. Vagyis az aeroszol jellemzően regionális levegőszennyező. Környezeti hatása napjainkban mégis globális. Az utóbbi évtizedek kutatásainak eredményeként bizonyossá vált a légköri aeroszol emberi egészségre kifejtett káros hatása, valamint a globális éghajlatváltozásban betöltött szerepe. A részecskék előidézhetik vagy súlyosbíthatják a légzőszervi és keringési rendszer különböző megbetegedéseit [Neuberger et al., 2007]. A PM (particulate matter) napjainkban több ember egészségére gyakorol hatást, mint bármely más levegőszennyező.

Az Egészségügyi Világszervezet [WHO-World Health Organization] becslései alapján évente 800000 idő előtti halálozás tulajdonítható a PM hatásának, mely így globálisan 13. a vezető halálokok listáján. Ugyan a légköri aeroszol egészségügyi hatása a kémiai és fizikai sajátosságainak bonyolult függvénye, a részecske mérete kiemelten fontos paraméter. A $d < 10\ \mu\text{m}$ aerodinamikai átmérővel rendelkező részecskék (PM₁₀) belélegezhetők, a $d < 2,5\ \mu\text{m}$ átmérőjű részecskék (PM_{2.5}) már a tüdőbe is lejutnak, így a legnagyobb egészségügyi kockázat ez utóbbi kategóriához köthető.

Ezt tovább fokozza, hogy ez a frakció tartalmazza az antropogén eredetű összetevők legnagyobb tömegét, köztük számos potenciálisan toxikus vegyületet (pl. fémeket, poliaromás szénhidrogéneket). A légkörben felhalmozódó antropogén eredetű korom aeroszol kiemelt egészségügyi kockázatú légköri összetevő. Az Aitken módusba tartozó korom részecskék kis méretük révén a tüdő mélyebb rétegeibe is lejutnak egészen a tüdő léghólyagocskáig. Egészségkárosító hatásukat azonban nem közvetlenül, hanem a nagy aktív felületük és az egységnyi felületre vonatkozó magas adszorpciós képességük révén fejtik ki a légkörben nagy mennyiségben jelen lévő karcinogén vegyületek megkötése és a tüdőbe juttatása révén. Az utóbbi időben számos tudományos közleményben igazolták, hogy a légköri PM tömegkoncentrációjában elhanyagolható hányadot képviselő korom aeroszol felelős a teljes szálló por koncentráció egészségkárosító hatásának döntő hányadáért [WHO Regional Office for Europe, 2007]. Az ásványi por alacsony fajlagos toxicitás értéke és nagyobb karakterisztikus mérete alapján az alacsonyabb egészségügyi kockázatú légköri összetevők közé tartozik.

A légköri aeroszol éghajlatra gyakorolt hatását rendkívül összetett módon fejt ki. Egyrészt a napsugárzás (és hősugárzás) szórásával, illetve elnyelésével közvetlenül, másrészt a felhőképződési folyamatok befolyásolásán keresztül közvetett módon gyakorol hatást a klímára. Az akkumulációs módus részecskéinek kitüntetett szerepe van a közvetlen éghajlati hatás szempontjából is, mert méretük révén leghatékonyabban ők lépnek kölcsönhatásba a napsugárzással [Tegen és Lacis, 1996]. Az éghajlati kényszerrel megadható az a változás, amelyet a Föld energiaháztartásában szerepet játszó komponens mennyiségének megváltozása idéz elő a Föld energiamérlegében egységnyi területű légoszlopra vonatkoztatva. Az aeroszol globális éghajlat-változásra kifejtett közvetlen hatása (és bizonytalansági tartománya) az 1750. évre vonatkoztatva $-0,35$ ($-0,85$ -tól $+0,15$ -ig) Wm^{-2} éghajlati kényszerrel fejezhető ki. Ez a következő aeroszol komponensek hatását foglalja magában: szulfát $-0,4$ ($-0,6$ -tól $-0,2$ -ig) Wm^{-2} , fosszilis tüzelőanyag-égetésből származó korom $+0,4$ ($+0,05$ -tól $-0,8$ -ig) Wm^{-2} és elsődleges szerves aeroszol $-0,12$ ($-0,4$ -tól $+0,1$ -ig) Wm^{-2} , biomassa égetésből származó aeroszol $0,0$ ($-0,2$ -tól $+0,2$ -ig) Wm^{-2} , nitrát aeroszol $-0,11$ ($-0,3$ -tól $-0,03$ -ig) Wm^{-2} , és ásványi por aeroszol $-0,1$ ($-0,3$ -tól $+0,1$ -ig) Wm^{-2} [IPCC 5AR, 2013].

Az aeroszol közvetett éghajlati hatása abban nyilvánul meg, hogy befolyásolja a felhők mikrofizikai tulajdonságait, és ennek következtében azok átlagos élettartamát, mennyiségét és sugárzás-visszaverő képességét (albedóját). A részecskék felhőkondenzációs magvakként, valamint jégkristály-magvakként szolgálnak, így megteremtik a légkörben a felhőképződéshez szükséges termodinamikai feltételeket. Az aeroszol koncentráció növekedése miatt kisebb méretű cseppekből álló felhők alakulnak ki, melyek nagyobb mértékben verik vissza a napsugárzást, és ezáltal a felszín hűlését okozzák (első közvetett hatás) [Twomey, 1974]. Kisebb méretű felhőcseppekből kisebb valószínűséggel képződik csapadék, és ezáltal ezeknek a felhőknek az élettartalma nagyobb (második közvetett hatás), ami ugyancsak a felszín hűtését eredményezi [Albrecht, 1989]. A napsugárzást abszorbeáló aeroszol komponensek, elsősorban a koromrészecskék a légköri hőmérséklet gradiens csökkenését eredményezik (harmadik közvetett hatás). A légköri aeroszol összesített sugárzási kényszere, mely a fent leírt közvetett hatásokat is magában foglalja, $-0,9$ ($-1,9$ -tól $-0,1$ -ig) Wm^{-2} [IPCC 5AR, 2013]. Ennek értelmében az Éghajlat-változási Kormányközi Testület (IPCC) 2013-as jelentése a korábbi jelentésekhez hasonlóan globális szinten hűtő hatással jellemzi az aeroszolt, mely az üvegházhatású gázok fűtő hatásának egy részét kompenzálni képes. A jelentés a becsült hűtő hatást a korábbi becsléseknél kisebb mértékűnek állapítja meg, és hangsúlyozza, hogy a légköri aeroszolhoz köthető a globális éghajlati modellszámítások legnagyobb bizonytalansága [Forster et al., 2007]. A széntartalmú- és ásványi por aeroszokok éghajlati hatására a következő fejezetben, az egyes fényelnyelő aeroszol összetevők jellemzésénél térek ki.

2.2. Az aeroszol abszorpció sajátosságai

A légköri aeroszol és a rá eső elektromágneses sugárzás között számos eltérő kölcsönhatási mechanizmus lép fel. Amennyiben az aeroszolra eső sugárzás energiáját a kölcsönhatás során változatlanul hagyó hatásokat (szórás, refrakció, diffrakció) az egyszerűség kedvéért szórásnak hívjuk, a kölcsönhatások leírása két domináns hatás leírására egyszerűsödik. A részecske a rá eső elektromágneses sugárzást szórhatja és elnyelheti. A sugárzás visszaszórása a világűrbe a légkör hűlését, míg az előreszórás az elektromágneses energia légköri eloszlásának átrendeződését eredményezi. A fény abszorpciója során a fotonok energiája hővé alakul, melynek következtében a részecske az őt körülvevő levegővel együtt felmelegszik (fűtő hatás). Míg a légköri aeroszol szórási sajátosságairól kielégítő ismeretekkel rendelkezünk, addig az aeroszol fényelnyelő komponenseiről rendelkezésre álló ismereteink meglehetősen hiányosak, a klimatikus hatásuk számításakor jelentős hibához vezetnek [Solomon et al., 2007]. A következő alfejezetekben röviden ismertetem az aeroszol fényelnyelő frakciójának kémiai és abszorpciós tulajdonságok alapján megkülönböztethető alrendszeit, különös tekintettel a doktori munkám során vizsgált aeroszol típusokra. Ezt követően áttekintést adok az optikai (elsősorban abszorpció) tulajdonságok elméleti hátteréről és a munkám során vizsgált spektrális jellemzőkről. Ezután röviden ismertetek egy abszorpciós tulajdonságok mérésén alapuló forrásazonosító modellt. Végezetül bemutatom az egyes fényelnyelő aeroszol összetevők vizsgálatánál felmerülő mérés technikai problémákat.

2.2.1. A fényelnyelő összetevők jellemzése

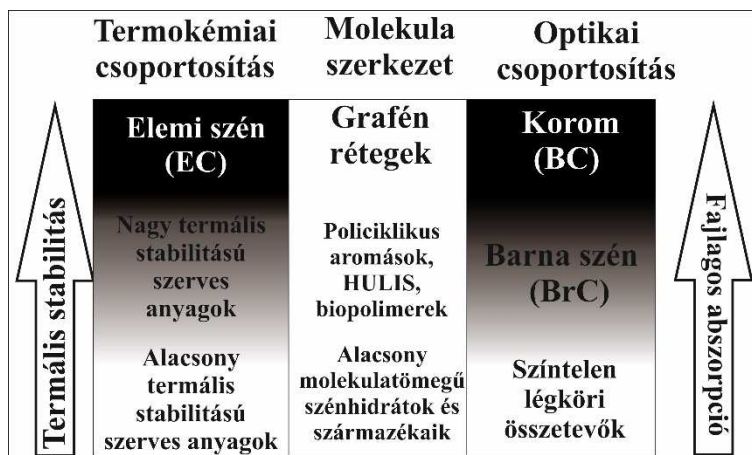
A légköri aeroszokok abszorptív frakcióját kémiai összetétel és spektrális válasz szerint két nagy csoportra oszthatjuk. A két csoportot a döntően antropogén eredetű széntartalmú és a jellemzően természetes eredetű ásványi por összetevők alkotják.

A széntartalmú aeroszolk típusán belül további alcsoportokat különböztethetünk meg. Az alábbiakban a felsorolt összetevőket definiálom, és típusonként ismertetem légköri járulékukat, abszorpciós sajátosságait és éghajlati hatásukat.

A széntartalmú aeroszolk

Az antropogén eredetű széntartalmú aeroszolk zöme fosszilis tüzelőanyagok és biomassza égetése során a tökéletlen égés eredményeként keletkezik. A tüzelőanyag tulajdonságai és az égés körülményei befolyásolják felszabaduló részecskék kémiai összetételét, méretét, alakját és így az optikai tulajdonságait is. Az égési folyamatokban keletkező részecskék vizsgálatánál nehézséget jelent, hogy a frissen emittált részecskék a légkörben gyorsan koagulálnak, és öregedési folyamatokon esnek át. Így a környezetével egyensúlyban lévő széntartalmú részecske kémiai összetétele, keveredési geometriája, ezáltal optikai tulajdonságai különböznek a kibocsátó forrás által frissen emittált részecske hasonló sajátosságaitól [Moore et al., 2014]. Azonosításuknál további nehézséget jelent, hogy az egyes széntartalmú aeroszolk típusoknak nem létezik abszolút, csak technikai jellegű definíciója, amely az éppen aktuálisan vizsgált mérési paraméter előre meghatározott mérési tartományához történő megfeleltetésen alapul [Petzold et al., 2013]. A széntartalmú aeroszolk típusait definiálhatjuk a molekulaszerkezetén és a morfológiáján keresztül, Raman és elektronmikroszkópos (off-line) vizsgálatokkal (SEM, TEM). Leggyakrabban azonban az ún. nedves kémiai eljáráson, termális stabilitáson és optikai válaszon alapuló definíciókat használják a különböző típusok azonosítására [Moore et al., 2014]. Az utóbbi kettő esetében lehetőség van valós idejű (on-line) azonosításra is [Lack et al., 2014].

Kémiai megközelítésben a légköri széntartalmú aeroszolk szerves (EC-elemental carbon) és szerves (OC-organic carbon) frakcióra bontható, a két frakció elkülönítése a termális stabilitás alapján lehetséges [Lack et al., 2014]. A legnagyobb termális stabilitással a grafitos/turbosztraktikus szerkezettel jellemezhető, szervesetlen széntartalmú aeroszolk rendelkeznek. Ezek csak O₂-gáz jelenlétében, nagyon magas (> 650°C) hőmérsékleten oxidálhatók. A szerves frakción belül megkülönböztetünk magas és alacsony termális stabilitású OC anyagokat [Pöschl, 2003].



2. ábra. A légköri széntartalmú aeroszolkok csoportosítása termális stabilitásuk és spektrális válaszuk alapján [Pöschl, 2003].

Az optikai válaszon alapuló definíciók a széntartalmú aeroszolkok eltérő abszorpciók sajátosságain keresztül kerülnek meghatározásra. A látható tartományban magas ($7,5\text{m}^2/\text{g}@550\text{nm}$ [Bond és Bergstorm, 2006]) és a rövidebb hullámhosszak felé egyenletesen, a hullámhosszal fordított arányban növekvő abszorpcióval rendelkező aeroszolkokat ebben a definícióban korom (BC-black carbon) aeroszolknak nevezzük. A látható tartományban csekély elnyeléssel rendelkező, de a rövidebb hullámhosszak felé gyorsuló ütemben növekvő abszorpciót mutató széntartalmú aeroszolkokat ún. barna szén aeroszolknak nevezzük (BrC-brown carbon) [Lack et al., 2014].

A részecskék termális stabilitása és a spektrális válasza között a molekuláris szerkezet teremt kapcsolatot (2. ábra). Ennek következtében a kémiai osztályozás szerinti két kategória megfeleltethető az optikai elvű besorolás szerinti aeroszol típusoknak, az EC a korom, míg az OC fényelnyelő frakciója a barna szén aeroszolknak a megfelelője.

Dolgozatomban végig az optikai megközelítés szerinti definíciókat fogom alkalmazni. A következő alfejezetekben röviden jellemzem a széntartalmú aeroszol fényelnyelő típusait, a BC és BrC részecskéket.

A korom aeroszol (BC)

A légköri korom csaknem kizárólag szén atomokat tartalmazó szilárd részecske, mely rendkívül hatékonyan nyeli el a napsugárzást a klimatikus hatás szempontjából igen jelentős hullámhossztartományban (280 nm és 2,5 μm között). Az angol nyelvű szakirodalom az eredeti angol korom jelentésű szót (soot) az égési folyamatokból származó – sokszor szerves anyagot is tartalmazó – komplex részecskékre vonatkoztatja. A magyar tudományos körökben a korom szót megtartották a szervesetlen szén részecskék elnevezésére, mert a hozzá társuló jelző („koromfekete”) igen hatékony fényelnyelésre utal [Gelencsér, 2014].

A korom átlagos járuléka a PM_{2.5} méretfrakciójú aeroszol tömegéhez az antropogén forrás erőssége szerint széles határok között változhat. Példának okáért szárazföldi háttérkörnyezetben (K-pusztán) 2% [Molnár et al., 1999], míg belvárosban 14% [Salma et al., 2001]. Európa, Japán és a Közel-Kelet koromkibocsátása kismértékű, domináns forrásai a közlekedés és szállítás (főként dízelmotorok) [Bond et al., 2013]. A globális koromkibocsátás közel kétharmadáért a nyílt biomassza-égetés (erdőtüzek, mezőgazdasági hulladékégetés, stb.), valamint a fejlődő országbeli háztartások kibocsátása (fűtés, főzés) együttesen felelősek [Lamarque et al., 2010].

A korom aeroszol spektrális válasza meglehetősen pontosan modellezhető akár egyszerű korpuszkuláris megközelítést alkalmazva (lásd Az optikai tulajdonságok elméleti háttere fejezet). Jellemzője, hogy a látható hullámhossztartományban a rá eső elektromágneses sugárzásnak akár 20-30%-át is abszorbeálhatja. Az abszorpció mértéke a napsugárzás teljes hullámhossztartományában egyenletesen, a hullámhossz inverzével változik. A BC részecske jellemző mérettartományában térfogati abszorberként viselkedik (optikai abszorpciós együtthatója arányos a térfogattal). Így fajlagos (tömegre vonatkoztatott) abszorpciós együtthatója méret-független spektrális jellemző. Az optikai abszorpciót és annak hullámhosszfüggését a BC részecskék morfológiája csak csekély mértékben vagy egyáltalán nem befolyásolja. A korom a légköri aeroszol leghatékonyabb fényt abszorbeáló komponense, globális és éves átlagban az antropogén eredetű aeroszol által elnyelt összes napsugárzás 72%-áért felelős [Feng et al., 2013].

Tömegegységre vetített energiaelnyelő képessége a szén-dioxidénak egymilliószorosa. Elnyelése különösen hatékony a hóval borított területek fölött, fontos szerepet játszik a hó és jég olvadásában, az Északi-sarkvidék átlaghőmérsékletének emelkedésében [Hansen és Nazarenko, 2004]. A BC részecskék nagy abszorpciós képességét még a rövid tartózkodási idő sem ellensúlyozza. Regionális elterjedése ellenére a Föld-légkör rendszer energiaegyensúlyának megváltoztatásában napjainkra a második legfontosabb tényezővé lépett elő közvetlenül a szén-dioxid mögött [Bond et al., 2013].

A barna szén aeroszol (BrC)

Csak a közelmúltban ismerték fel, hogy a légköri aeroszol jelentős részét szerves anyag alkotja, és bizonyos környezetekben járuléka a teljes aeroszol tömeghez a 90 %-ot is meghaladhatja [Jacobson et al., 2000]. Azt, hogy a korábban elsősorban fényszórónak gondolt szerves aeroszol jelentős hányada fényelnyelést mutat a látható és ultraibolya tartományban, pár éve fedezték fel a kutatók [Andreae és Merlet, 2001; Kirchstetter et al., 2004]. A szerves szén aeroszol fényelnyelő frakcióját jellegzetes barnás-sárgás színe alapján barna szén (BrC-brown carbon) aeroszolnak nevezik.

A BrC járuléka az aeroszol tömegéhez tág határok között változik. Teljes légköri tömegterhelése háromszorosan meghaladhatja a BC aeroszol mennyiségét [Feng et al., 2013]. A BrC változatos forrásokból származhat. Típusai közé tartoznak a parázsló tüzekből, illetve szilárd tüzelőanyag égetése során keletkező kátrány részecskék [Bond, 2001; Alexander et al., 2008]; a biomassa égetés pirolízis termékei [Mukai és Ambe, 1986]; valamint a változatos eredetű ún. HULIS aeroszol [Limbeck et al., 2003]. A BrC részecskékre forrásuktól függően változó fényelnyelő képesség és hullámhosszfüggés jellemző [Andreae és Gelencsér, 2006]. A BrC részecskék optikai sajátosságai változatos összetételük miatt a BC-vel ellentétben nem jellemezhetőek egyértelműen. A BrC aeroszol hatékonyan abszorbeálja az ultraibolya sugárzást, de ellentétben a BC részecskékkel, a látható tartományban fényelnyelő képessége drasztikusan lecsökken [Kirchstetter et al., 2004; Hoffer et al., 2006].

Míg a BC aeroszol változatlan hullámhosszfüggéssel írható le a teljes ultraibolya-látható-közeli infravörös tartományban, addig a BrC abszorpciójának hullámhosszfüggése fokozatos gyorsulást mutat a rövidebb hullámhosszak felé [Moosmüller et al., 2011].

Éghajlati kényszere ugyan nem közelíti meg a BC-aeroszolt, de jelentős légköri tömegterhelése miatt klimatikus hatása nem elhanyagolható. A legújabb éghajlati modell-számítások szerint az antropogén aeroszol által elnyelt napsugárzás 7-19%-át a BrC részecskék abszorbeálják [Feng et al., 2013]. Kísérleti munkám során a HULIS aeroszolt mint a BrC aeroszol egy műveletileg definiált csoportját kiemelt éghajlati hatása miatt vizsgáltam, ezért az alábbiakban külön jellemzem abszorpciós tulajdonságait, és bemutatom annak vizsgálatára a gyakorlatban alkalmazott kísérleti módszereket.

A légköri humuszszerű anyag (HULIS)

Először a 90-es években mutatták ki, hogy a finom aeroszol szerves széntartalmának bizonyos hányadát nagy molekulatömegű anyagok, ún. polikarbonsavak alkotják [Graber és Rudich, 2006; Mukai és Ambe, 1986]. A légköri aeroszolban azonosított poláros, makromolekulás anyagokat humuszszerű anyagnak (HULIS-humic-like substance) nevezték el, utalva ezzel a szerkezeti hasonlóságra, melyet a természetes vizekben és talajokban előforduló humuszanyagokkal (huminsavak és fulvósavak) mutatnak.

Napjainkban már ismert, hogy járulékuk a légköri aeroszol vízzeloldható szerves széntartalmához igen széles határok között (10-70%) változik [Salma et al., 2007; Kiss et al., 2002; Feczko et al., 2007]. Keletkezésük körülményei viszont még nem teljesen tisztázottak. A tudomány mai álláspontja szerint elsődleges részecsként biomassza-égetés során kerülnek a légkörbe. Továbbá kialakulhatnak másodlagos részecskék képződését eredményező in-situ légköri folyamatokban [Gelencsér et al., 2002; Gelencsér et al. 2003; De Haan et al., 2009; Galloway et al., 2009; Shapiro et al., 2009].

A HULIS szárazföldi humuszanyagokkal mutatott szerkezetbeli rokonsága nagy horderővel bír. Ez adja kezünkbe a kulcsot ahhoz, hogy éghajlat-módosító szerepét megértsük. A légköri HULIS és a természetes humuszanyagok közös vonása, hogy a makromolekulákban található nagyszámú funkciós csoport és heteroatom nem kötő elektronjai az ultraibolya és a látható hullámhossztartományban gerjeszthetők.

Tulajdonképpen a molekulák ezen részei (kromofórok) felelősek a humusz- és humuszszerű anyagok sárgás-barnás színéért és fényelnyelésük rendkívüli hullámhosszfüggéséért, mely akár a hullámhossz -6 vagy -7 hatványával is skálázható [Hoffer et al., 2006].

Összességében elmondható, hogy az aeroszol HULIS frakciója magas légköri járulékanak és abszorpciós sajátosságainak köszönhetően igen jelentős közvetlen éghajlati hatással rendelkezik [Dinar et al., 2008]. Hoffer és munkatársai laboratóriumi abszorpciómérések és modellszámítások alapján a HULIS abszorpciós járulékát 8.5-11.5 % közöttinek becsülték a napsugárzás 300-700 nm-es tartományában [Hoffer et al., 2006]. Egy másik tanulmányban szintén laboratóriumi mérések eredményeiből kiindulva vizsgálták, hogy a HULIS más alkotókkal belső keveredésű aeroszolt képezve milyen hatást fejt ki. Arra a megállapításra jutottak, hogy a HULIS szinte minden esetben mérsékelte a modell aeroszol hűtő hatását, vagy fokozta annak fűtő hatását [Dinar et al., 2008].

Az ásványi por aeroszol (MD-mineral dust)

Légköri tömegkoncentráció vonatkozásában az ásványi por adja a fényelnyelő aeroszol döntő részét. Közelmúltbeli modellszámítások éves kibocsátásának mértékét 800–1500Tg-ban állapították meg [Bauer et al., 2004]. A teljes MD terhelés antropogén hányada jelentős, egyes becslések alapján 30-50% [Tegen és Fung, 1994].

Az MD részecskék szórják és elnyelik a napsugárzást. A részecskék optikai tulajdonságait azok kémiai összetétele, alakja és keveredésének módja határozza meg. A por forrásterületének függvényében a fenti tulajdonságok rendkívül változatos képet mutatnak, és a transzportfolyamatok során nagymértékben módosulhatnak.

Általánosságban elmondható, hogy a rájuk eső napsugárzás döntő hányadát szórják, és csak rendkívül kis mértékben abszorbeálják azt. Az ásványi por szórási tulajdonsága jól ismert, és csak csekély mértékben függ az összetételtől és a fény hullámhosszától. Ezzel szemben az abszorpciós tulajdonságokra vonatkozóan hiányos ismeretekkel rendelkezünk.

Az ásványi por változatos összetétele és az abszorpcióra vonatkozó hiányos ismeretek következményeként az éghajlati modellek egyik fő bizonytalansági faktora, klimatikus hatásának nem csupán nagysága, hanem előjele sem ismert [Claquin et al., 1998].

2.2.2. Az abszorpció sajátosságok elméleti háttere

A dolgozatomban a mesterségesen generált modell vagy re-diszpergált valós aeroszol minták laboratóriumi vizsgálatánál és a légköri aeroszol valós idejű vizsgálatánál egyaránt az optikai abszorpciós spektrum pontos meghatározása és a spektrum jelentéstartalmának vizsgálata áll a középpontban. Az abszorpciós sajátosságokat a fotoakusztikus mérőműszer hullámhosszain meghatározott, tömegre vonatkoztatott optikai abszorpció együtthatóval (MAC-mass specific absorption coefficient), és az abszorpciós spektrum hullámhosszfüggésének leírására használt Angström-exponenssel (AAE- Absorption Angström Exponent), továbbá az ásványi por esetében a komplex törésmutató képzetes részével (k) jellemzem. Ebben az alfejezetben a fenti abszorpciós jellemzőket (MAC, AAE, k) és az aeroszol abszorpciós spektrumának modellezésére a doktori munkám során alkalmazott Mie-elmélet alapjait ismertetem.

Ha egy szilárd vagy folyékony halmazállapotú részecske elektromágneses hullám (fény) útjába kerül, akkor a beérkező fény elektromos terének hatására a benne levő dipólusok oszcillálnak. A gyorsuló elektromos töltések elektromágneses teret hoznak létre maguk körül, melyet minden irányba kisugároznak. Ezt a folyamatot nevezzük fényszórásnak. A fényszórás különböző mechanizmusai közül a légköri aeroszol és a napsugárzás kölcsönhatása során a beeső fény hullámhosszát változtatlanul hagyó rugalmas szórás a domináns (Redmont et al, 2010).

Az oszcilláló dipólusok csillapításának következményeként az elektromos energia egy része hőenergiává alakul. Ez utóbbi jelenséget a fény abszorpciójának nevezzük.

A részecskék abszorpciós spektrumát a tömbi anyag tulajdonságai mellett a részecskék mérete és morfológiája is befolyásolja [Moosmüller et al., 2009]. A dolgozatnak ebben a fejezetében a homogén és gömbi alakkal jellemezhető részecskék abszorpciós tulajdonságainak tárgyalására szorítkozom, melynek matematikai leírása Gustav Mie német fizikus nevéhez kötődik.

Mie 1908-ban alkotta meg elméletét, melyben az elektromágneses elmélet felhasználásával a Maxwell egyenletekből kiindulva levezette a részecskék fényszórását (és abszorpcióját) monokromatikus síkhullámmal történő megvilágítást feltételezve [Bohren és Huffman, 1998; Mie, 1908]. Az elmélet kulcsfontosságú paraméterei, melyek alapján az optikai tulajdonságok számolása történik:

1. A méretparaméter (x), mely a részecske méretét (d -átmérő) jellemzi a megvilágítás hullámhosszához (λ) viszonyítva:

$$x = \frac{\pi \cdot d}{\lambda} \quad (1)$$

2. Az anyag közegre vonatkoztatott komplex törésmutatója (m), melynek valós része (n) a szórást, képzetes része (k) az abszorpciót reprezentálja:

$$m = n + ik \quad (2)$$

A méretparaméter alapján a fény-anyag kölcsönhatás leírásában három tartományt különböztethetünk meg; $x \ll 1$ teljesülése esetén a Rayleigh-szórás; $x \sim 1$ a Mie-szórás; $x \gg 1$ esetén a geometriai optika alapján felírt összefüggések kínálják a legegyszerűbb formalizmust az optikai tulajdonságok tárgyalására. Bár a Mie-elmélet gömb alakú részecskék esetén a teljes mérettartományra egzakt megoldással szolgál, mégis elsősorban a hullámhosszal összemérhető méretű részecskékre alkalmazzák a gyakorlatban.

A légköri aeroszokok abszorpcióval jellemezhető fajtái közül a széntartalmú részecskék nagy része méret alapján a Rayleigh tartományba esik, míg az ásványi szemcsék mérete összemérhető a megvilágítás hullámhosszával, azaz a Mie-tartományba esik. Így a következőkben a Rayleigh tartomány (a) és a Mie-elmélet (b) fényelnyelést leíró formuláit ismertetem.

a) A részecske abszorpcióját jellemezhetjük az abszorpciós hatáskeresztmetszettel, mely a részecske abszorpciójával ekvivalens fekete folt felülete [m²]. Abban az esetben, ha a részecskéket jellemző méretparaméter $x \ll 1$, a részecske abszorpciós hatáskeresztmetszete (σ_{abs} [m²]) az alábbi módon írható fel [Bohren and Huffman 1983]:

$$\sigma_{abs} = \frac{6\pi V}{\lambda} \text{Im} \left[\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right] = OAC_{t\ddot{o}mbi} V \xi(\lambda) \quad (3)$$

ahol Im a zárójeles kifejezés képzetes részét, $OAC_{t\ddot{o}mbi}$ a tömbi anyagra vonatkozó optikai abszorpciós együtthatót [m⁻¹], V a részecske térfogatát jelöli [m³].

Az ξ tag a részecskehatást leíró tényező, mely a komplex törésmutató valós (n) és képzetes (k) részének függvénye:

$$\xi = \frac{9 \cdot n}{(n^2 - k^2 + 2)^2 + 4n^2 k^2} \quad (4)$$

A 3. egyenlet kapcsolatot teremt az anyag részecske és tömbi formájának abszorpciós tulajdonságai között a részecskehatást leíró ξ tagon keresztül. A 3. összefüggés azt is kifejezi, hogy kis részecskék abszorpciója a térfogattal skálázódik. A kis részecske tömegre normált abszorpciós együtthatója (MAC [m²/g]):

$$MAC = \frac{OAC_{t\ddot{o}mbi} \xi(\lambda)}{\rho} \quad (5)$$

ahol ρ [g/m³] a részecske sűrűsége. Az ξ tag nem függ a részecske átmérőjétől, így a részecske fajlagos abszorpciója sem. Ez azzal magyarázható, hogy ebben a mérettartományban a részecskék még elegendően kicsik ahhoz, hogy a rájuk eső fény a részecske teljes térfogatát képes kivilágítani [Sun et al., 2007]. Az ξ tag mérsékelt hullámhosszfüggése miatt a részecske abszorpciójának hullámhosszfüggése a tömbi anyagéhoz hasonló.

b) A Mie tartomány részecskéi esetén ($0,1 \mu\text{m} < d < 10 \mu\text{m}$ a napsugárzás hullámhossztartományában) a részecske részleges kivilágításának köszönhetően a fajlagos abszorpció méretfüggővé válik. A Mie-elmélet formuláinak segítségével adott méretű részecske λ [nm] hullámhosszra vonatkozó abszorpciós hatásfoka (Q_{abs}) kiszámítható az extinkciós (Q_{ext}) és szórási hatásfok ($Q_{szór}$) különbségeként:

$$Q_{ext}(m, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{k=1}^{\infty} (2k + 1) \text{Re}(a_k + b_k) \quad (6)$$

$$Q_{szór}(m, x) = \frac{2}{x^2} \sum_{k=1}^{\infty} (2k + 1) (|a_k|^2 + |b_k|^2) \quad (7)$$

$$Q_{abs}(m, x) = Q_{ext}(m, x) - Q_{szór}(m, x) \quad (8)$$

Az a_k és b_k az ún. Mie-együtthatók, melyek a Ricatti-Bessel függvények felhasználásával számolhatóak. Az abszorpció hatásfokból a geometriai hatásfok ismeretében az abszorpció hatás keresztmetszet meghatározható:

$$\sigma_{abs} = Q_{abs} \sigma_{geom} = Q_{abs} \frac{d^2}{4} \pi \quad (9)$$

Polidiszperz részecskehalmaz abszorpció együtthatóját és fajlagos abszorpcióját a méreteloszlás adatok ismeretében ki tudjuk számítani:

$$OAC = \sum_{i=1}^l N_i \sigma_{abs,i} \quad (10)$$

$$MAC = \frac{OAC}{c} = \frac{1}{\varrho} \sum_{i=1}^l \frac{N_i \sigma_{abs,i}}{V_i} = \frac{6}{4} \sum_{i=1}^l \frac{N_i Q_{abs,i}}{d_i} \quad (11)$$

ahol N_i , V_i és d_i rendre az adott méretű részecskék szám és térfogat szerinti koncentrációját, illetve átmérőjét, míg c a részecskék tömegkoncentrációját jelöli.

A fenti számítások elvégzéséhez szükség van a komplex törésmutató ismeretére, azaz a részecske abszorpció spektrumát a Rayleigh és a Mie mérettartományban is a tömbi anyag tulajdonságainak ismeretében tudjuk meghatározni.

A BC aeroszol komplex törésmutatója független a hullámhossztól, ami azt eredményezi, hogy a Mie-elmélet BC aeroszolra skála-invariánssá válik. Ez azt jelenti, hogy az optikai abszorpció csak a méretparamétértől függ [Mishchenko, 2006]. A BrC és az MD aeroszolk közös vonása, hogy a korommal ellentétben forrásonként változó összetétel, továbbá hullámhosszfüggő komplex törésmutató jellemzi őket. A részecskéket alkotó különböző komponensek törésmutatói nagyságrendileg és a hullámhosszfüggés tekintetében is eltérhetnek egymástól. Míg a BrC aeroszol szerves molekulák ezreit tartalmazhatja, melyeknek eddig mindössze 20%-át sikerült beazonosítani [Sun et al., 2007], addig az ásványi por esetében a komponensek száma kezelhető. A por kompozícióját ismerve effektív közeg közelítési módszerekkel a komplex törésmutató származtatható, ha az egyedi komponensek törésmutató adatai rendelkezésünkre állnak [Sokolik és Toon, 1999]. A szerves aeroszolk spektrumának értelmezésére a teljes összetétel molekulaszintű ismeretének hiányában szokás alkalmazni a csillapított harmonikus oszcillátor modellt [Demtröder, 2003], amely a törésmutató képzetes részét olyan tipikus elnyelési vonal alakkkal írja le, melynek csúcsa a harmonikus oszcillátor rezonancia-frekvenciájánál van.

Az abszorpció hullámhosszfüggése

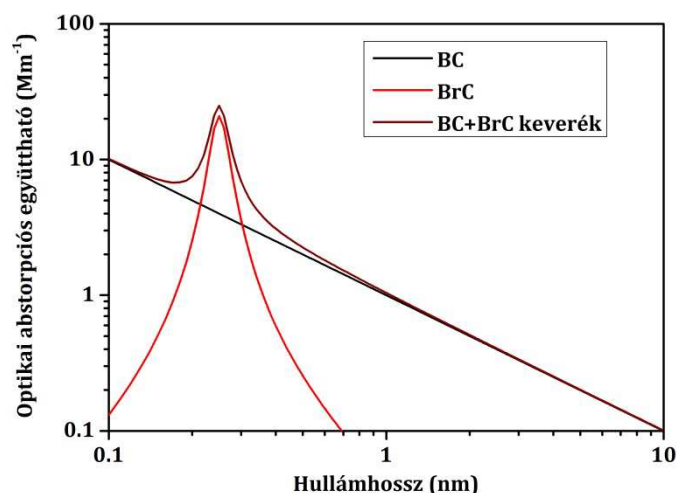
A fentiek alapján megállapítható, hogy az aeroszol fényelnyelést mutató típusainak abszorpciója eltérő hullámhosszfüggéssel jellemezhető. Az aeroszol fényelnyelésének hullámhosszfüggése az abszorpciós Angström együtthatóval (AAE) írható le [Bergstorm et al., 2002], mely az alábbi módon definiálható:

$$\frac{OAC(\lambda_1)}{OAC(\lambda_2)} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-AAE} \quad (12)$$

ahol az $OAC[m^2/g]$ az aeroszol optikai abszorpciós együtthatót, míg $\lambda[nm]$ azt a hullámhosszt jelöli, melyen az abszorpció mérése történt. Az Angström együttható tehát annak a hatványfüggvénynek a kitevője, mely az optikai abszorpciós együtthatók arányai és a mérési hullámhosszak arányai közötti összefüggést írja le. Explicit módon az alábbi formában fejezhető ki:

$$AAE(\lambda_1, \lambda_2) = \frac{\ln(OAC(\lambda_2)) - \ln(OAC(\lambda_1))}{\ln(\lambda_2) - \ln(\lambda_1)} \quad (13)$$

Több hullámhosszon történő abszorpciómérésnél az AAE a teljes hullámhossztartományra megadható. Emellett értéke a rész-hullámhossztartományokra is meghatározható, így az AAE hullámhosszfüggése vizsgálható. A 3. ábrán három hipotetikus abszorpciós spektrum látható logaritmikus skálán [Moosmüller et al., 2011]. A fekete görbe a BC aeroszolt jellemzi a Rayleigh tartományban, a piros görbe a BrC aeroszol spektruma a csillapított harmonikus oszcillátor modell alapján ($\lambda_0=250$ nm rezonancia frekvencia mellett). Az ábrán feltüntettem egy elméleti példát arra vonatkozóan, hogyan nézhet ki a kétféle részecskét egyaránt tartalmazó aeroszol spektruma. Ebben a reprezentációban a görbék negatív előjellel vett meredeksége adja meg az Angström együtthatót. Az ábrán látható, hogy a BC Angström exponense hullámhosszfüggetlen, és értéke egy, míg a BrC hullámhosszfüggő AAE értékkel jellemezhető, mely tág határok között változhat. Ebből logikusan következik, hogy a BC és BrC komponenseket tartalmazó aeroszol Angström exponense is változik a hullámhossz függvényében.



3. ábra. A korom (BC) és barna szén aeroszol (BrC), illetve a két aeroszol típus keverékének abszorpciós spektruma (Moosmüller, 2011).

A fenti megállapításokat számos laboratóriumi és terepi vizsgálatban alátámasztották [Moosmüller et al., 2011; Favez et al., 2009; Sandradewi et al., 2008b; Schnaiter et al., 2005; Hoffer et al., 2006; Ajtai et al., 2011].

2.2.3. A fényelnyelő összetevők szelektív azonosítása-Az Aethalometer modell

A közelmúltban számos kutatás mutatta ki, hogy városi környezetben az AAE értékének napszakos ingadozását a széntartalmú aeroszol összetételében bekövetkező változások indukálják. [Favez et al., 2009; Lewis et al., 2008; Chakrabatry et al., 2010; Flowers et al., 2010; Ajtai et al., 2011]. Ebből adódóan felvetődik az a lehetőség, hogy az abszorpciós Angström exponenst a kémiai összetétel indikátoraként alkalmazzák a valósidejű forrásazonosító modellekben. [Moosmüller et al., 2011; Sandradewi et al., 2008a-b; Ajtai et al., 2011].

A Sandradewi és munkatársai által először 2008-ban leírt optikai megközelítésen alapuló módszert Aethalometer modellnek nevezik, mivel mindeddig ezen mérőműszer adatait használták fel a modellezés során.

A modell két egyszerűsítő feltételezésen alapul:

- a vizsgált aeroszol széntartalmú frakciója két forrásból; a közlekedési és a fatüzelési emisszióból származik,
- a kibocsátó források jól definiált, rögzített AAE értékekkel jellemezhetők.

Az Aethalometer két (egy ultraibolya és egy infravörös) mérési hullámhosszára felírhatók az alábbi egyenletek:

$$OAC(UV) = OAC_{ft}(UV) + OAC_{köz}(UV) \quad (14)$$

$$OAC(IR) = OAC_{ft}(IR) + OAC_{köz}(IR) \quad (15)$$

$$\frac{OAC_{ft}(UV)}{OAC_{ft}(IR)} = \left(\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}} \right)^{-AAE(ft)} \quad (16)$$

$$\frac{OAC_{köz}(UV)}{OAC_{köz}(IR)} = \left(\frac{\lambda_{UV}}{\lambda_{IR}} \right)^{-AAE(köz)} \quad (17)$$

ahol OAC_{ft} , $OAC_{köz}$, $AAE(ft)$ és $AAE(köz)$ rendre a fatüzeléshez és a közlekedéshez köthető optikai abszorpciós együtthatókat és az Angström exponenseket jelölik.

A források AAE értékeinek ismeretében a fenti egyenletek megoldásával meghatározható az egyes források abszorpciós járuléka a teljes abszorpcióhoz. Az $OAC_{ft}(UV)$ -t szokás tekinteni a fatüzelés, az $OAC_{köz}(IR)$ -t a közlekedés markerének [Fuller et al., 2014].

A modell bemeneti paraméterei az optikai tulajdonságok mellett az aeroszol egyes kémiai jellemzői is; az aeroszol szerves anyag (OM) és elemi szén (EC) tartalma. A fenti mennyiségek ismeretében lineáris regresszió módszerével kiszámolható az egyes források járuléka a széntartalmú aeroszol tömegkoncentrációjához (CM):

$$CM = OM + EC = c_1 \cdot OAC_{ft}(UV) + c_2 \cdot OAC_{köz}(IR) + c_{egyéb} \quad (18)$$

ahol c_1 és c_2 a regressziós együtthatók, $c_{egyéb}$ a regressziós egyenes tengelymetszete, mely a szerves aeroszol fényelnyeléssel nem rendelkező frakcióját reprezentálja.

Az Aethalometer modell napjainkban fokozódó népszerűségnek örvend, mert végeredményben kevésbé idő- és költségigényes, mint a kémiai analízisen alapuló forrásazonosító eljárások.

Csak hogy az Angström exponenst a kémiai összetétel mellett az aeroszol mikrofizikai tulajdonságai is befolyásolják, úgymint a részecskék mérete és alakja [Moosmüller et al., 2009]. *Az aeroszol összetételének azonosítására optikai tulajdonságok alapján törekvő módszerek elfogadottak, mindazonáltal a mikrofizikai tulajdonságok optikai tulajdonságokra gyakorolt hatását vizsgálni szükséges.*

2.3. Az abszorpció sajátosságokhoz köthető mérés technikai problémák.

A fényelnyelő aeroszol összetevőkről rendelkezésre álló adatok megbízhatósága és általános érvényűsége sok esetben megkérdőjelezhető [Solomon et al., 2007; Andreae és Merlet, 2001; Andreae és Gelencsér, 2006]. A légköri aeroszlok abszorpció együtthatója az egyik legnehezebben mérhető fizikai paraméter, különösen terepi körülmények között [Lack et al., 2006]. Az aeroszollal kölcsönhatásba lépő foton az abszorpció mechanizmus lejátszódása során energiaátadás révén megszűnik, közvetlen mérésére nincs is lehetőség. A fényelnyelés mérésére gyakran használt ún. különbségi módszer az aeroszol minta által okozott fénygyengülés (extinkció) és szórás különbségeként közvetett módon határozza meg az abszorpciót. Tipikus légköri körülmények között a vizsgált aeroszol döntően szórja és csak elenyésző mértékben abszorbeálja a rá eső elektromágneses sugárzást. Ez a különbségi módszer alkalmazhatóságát erősen szennyezett légköri helyzetekre és laboratóriumi mérésekre korlátozza, hiszen gyenge abszorpció mérése két nagy jel rendkívül kis különbségének pontos és megbízható detektálását követelné meg [Moosmüller et al., 2009]. A valós idejű mérési módszerek többsége filteres mintavétellel biztosítja a műszer kimutatási határának megfelelő részecske mennyiséget. A filteren gyűjtött mintát megvilágítják és mérik a fény gyengülését a filter mögé helyezett detektor segítségével. A ma elérhető filteres elvű mérőműszerek néhány perces időfelbontással képesek a légköri aeroszol adott időintervallumra vonatkoztatott átlagos abszorpció együtthatóját meghatározni. Azonban a filteren felhalmozódó részecskék között fellépő többszörös szórás jelenség, illetve árnyékoló hatás a mérések során hibaforrásként jelentkeznek [Collaud Coen et al., 2010].

A mérés kezdetén, amikor még kevés aeroszol van a filteren, a filter mátrixba ékelődött részecskék közötti többszörös visszaverődés a transzmissziós értékből származtatott abszorpciós együttható jelentős felülbecslését okozza. Míg erősen telítődött filter esetén a filtermátrixban vertikálisan egymás alatt elhelyezkedő részecskék árnyékoló hatása okoz jelentős mérési hibát [Collaud Coen et al., 2010]. Kiküszöbölésükre különféle adatkorrekciós eljárásokat fejlesztettek ki [Sheridan et al., 2005; Slowik et al., 2007; Müller et al., 2011].

A korrekciós eljárások egyik fő hátránya, hogy csupán a mérések végeztével kivitelezhetőek, ami hátráltatja, késlelteti a valós idejű adatszolgáltatást. Továbbá a korrekció hullámhossz- és kémiai összetétel függő, így általános érvényű, mérési helyszíntől és meteorológiai körülményektől független korrekciós faktorok nem állnak rendelkezésünkre [Müller et al., 2011].

Az aeroszol abszorpció vizsgálatával kapcsolatos nehézségeknek számos, az adott aeroszol típushoz kötődő specifikus oka is van. A korom aeroszol esetén külön nehézséget jelent, hogy a légköri korom kontrollált, laboratóriumi körülmények közötti modellezése nem megoldott probléma. Továbbá a rendelkezésre álló koromgenerátorok által előállított részecskék abszorpciós spektruma nem került meghatározásra azonos mérési körülmények és méréstechnika alkalmazása mellett. A közölt eredmények összehasonlíthatósága így erősen megkérdőjelezhető.

A barna szén aeroszol abszorpciós spektrumának meghatározásakor szintén problémát jelent az aeroszol kontrollált körülmények közötti előállítása, elsősorban a keletkező gáz- és gőzfázisú összetevők zavaró hatásának (pl.: kondenzációjának) eliminálása.

A HULIS-t laboratóriumi vizsgálata során filteres aeroszolimintáról izolálják. Az alkalmazott extrakciós eljárás befolyásolja a vizsgált HULIS minta tulajdonságait. Tehát a HULIS definiálása a humuszanyagokhoz hasonlóan műveletileg (a kinyerésükre alkalmazott eljárás alapján) lehetséges. A HULIS optikai tulajdonságainak értelmezésénél ez problémát okoz, mert a sokféle alkalmazott extrakciós módszer a rendelkezésre álló adatok összehasonlíthatóságát kérdésessé teszi. A kinyert HULIS minta abszorpciós sajátosságainak vizsgálata történhet oldat és aeroszol fázisban.

A HULIS folyadék fázisú ultraibolya-látható spektrofotometriai vizsgálatával foglalkozó tanulmányok gazdagon lelhetők fel a szakirodalomban. [Krivacsy et al., 1997; Havers et al., 1998; Zappoli et al., 1999; Krivacsy et al., 2000; Kiss et al., 2001; Varga et al., 2001; Kiss et al., 2002; Duarte et al., 2005]. Ezekben a tanulmányokban kimutatták, hogy az abszorpció hullámhosszfüggésének ismeretében közvetett információhoz jutunk a HULIS-t alkotó vegyületek kémiai tulajdonságaira vonatkozólag, melyeket felhasználva következtethetünk lehetséges forrásaira és képződési mechanizmusaira. A folyadékfázisú spektroszkópiai módszer előnye, hogy széles tartományban és nagy felbontásban teszi lehetővé az abszorpció hullámhosszfüggésének vizsgálatát.

A folyadékfázisú mérési eredmények részecske állapotra történő átvihetőségét azonban még nem támasztották alá, így a mérési adatok légköri relevanciája kérdéses. Ennek tudható be, hogy az ilyen irányú mérések eredményei a HULIS klimatikus hatásának megállapítására még nem kerültek felhasználásra. Laboratóriumi körülmények között mindössze két tanulmányban vizsgálták a HULIS optikai tulajdonságait a közvetlen éghajlat-módosító hatásának feltérképezése céljából. A méréseket mindkét esetben, a folyadékfázisú technikával ellentétben, HULIS oldat porlasztásával generált részecskéken végezték. *Az éghajlati kényszer meghatározásánál azonban mindkét tanulmány azzal az egyszerűsítő feltételezéssel élt, hogy a HULIS abszorpciója állandó hullámhosszfüggéssel írható le a napsugárzás teljes hullámhossztartományában.*

Az ásványi por összetevők esetén más típusú specifikus nehézségekkel kell szembenézni az abszorpciós spektrum meghatározásánál. A por abszorpciója nem csupán nagyságrendekkel kisebb, mint a szórása, de erősen összetétel- és hullámhosszfüggő is [Sokolik és Toon, 1999]. Emellett a jellemzően mikronos méretű ásványi porok fajlagos abszorpciója már méretfüggő a napsugárzás hullámhossztartományában, melynek következtében ez a mennyiség nem tekinthető anyagi jellemzőnek. Ezért az ásványi por optikai tulajdonságainak jellemzésére a gyakorlatban a komplex törésmutatót alkalmazzák. Míg az ásványi por komplex törésmutatójának szórással arányos valós része (n) majdnem állandónak tekinthető ($1,48 < n < 1,58$) [WCP, 1983], addig az abszorpciót jellemző képzetes rész(k) több nagyságrendet ölelhet fel akár ugyanazon hullámhosszra vonatkozóan is

($0,0004 < k < 0,01$ @550 nm)[McConell et al., 2010]. A részecskék morfológiája igen változatos [Kalashnikova és Sokolik, 2004]. Az optikai tulajdonságok modellezésénél ez kiemelten fontos paraméter. Figyelembe vétele különösen a koherens szórás folyamatok modellezésénél okoz problémát. Mindazonáltal az optikai abszorpciós sajátosságok a Mie-elmélet segítségével meglehetősen pontosan meghatározhatóak, ha rendelkezésre állnak megbízható komplex törésmutató adatok [Kalashnikova és Sokolik, 2004]. Az ásványi por rendkívül változatos összetétele nagyszámú mérést követelne meg. Mivel az optikai tulajdonságokkal ellentétben, az MD aeroszol összetételének tér- és időbeli eloszlásáról tetemes mennyiségű adat áll rendelkezésünkre [Sokolik és Toon, 1999], célszerű a por egyedi komponenseire fókuszálni.

Az egyedi komponensek komplex törésmutatójának ismeretében a változatos összetételű MD éghajlati hatása modellezhető [Sokolik et al., 1993; Sokolik és Toon, 1999]. Az egyedi komponensek komplex törésmutatójának meghatározása a gyakorlatban tömbi fázisú, vagy vékonyréteg mintákon közvetett módon történik. Az ásványi por domináns szórása a fenti módszerekkel származtatott abszorpciós értékek megbízhatóságát és légköri relevanciáját megkérdőjelezhetővé teszi [Mogili et al., 2007]. Ráadásul a különböző minta-előkészítési eljárások még ugyanazon minta esetén is eltérő eredményre vezethetnek [Rao, 2002; Arakawa et al., 1997]. Ásványi porra vonatkozó, aeroszol fázisban meghatározott mérési adat azonban alig áll rendelkezésre [Linke et al., 2006; Moosmüller et al., 2011]. Az aeroszol fázisú mérések kivitelezésénél a por részecskék viszonylag nagy mérete jelent nehézséget, mely szükségessé teszi a részecskeveszteségek figyelembevételét. *Nagy tisztaságú összetevők azonos mintaelőkészítést és azonos méréstechnikát alkalmazó, a részecskeveszteség figyelembe vétele mellett kivitelezett aeroszol fázisú mérésére eddig még nem került sor. A döntően szóró részecskének tekinthető ásványi por gyenge abszorpciójának pontos méréséhez szórásra érzéketlen mérési technika szükségeltetik, mely korlátozott mértékben áll rendelkezésre.*

2.4. Alkalmazott mérési módszerek

Az aeroszol abszorpciójának vizsgálatánál meglehetősen szűk a szórásra érzéketlen és filter-mentes in-situ módszerek palettája. [Schnaiter et al., 2005; Andreae és Gelencsér, 2006]. Napjainkban az egyik legígéretesebb módszer az optikai abszorpció in-situ mérésére a nagy érzékenységgű és időfelbontású fotoakusztikus spektroszkópia (PA), mindaddig mégsem terjedt el a gyakorlatban [Lack et al., 2006].

A fotoakusztikus spektroszkópia ún. nullhátterű mérési technika, azaz amikor nincs abszorpció, akkor fotoakusztikus jel sem keletkezik. A módszer szórásra érzéketlen, ami azt jelenti, hogy a mért aeroszol szóró részecskéi által keltett fényintenzitás változás nem kelt fotoakusztikus jelet. Ez a sajátossága biztosítja a rendszer megfelelő érzékenységét és pontosságát. Mivel nem alkalmaz filtert, így a filteres technikáknál fellépő mérési hibák sem érvényesülnek. Ezért számos esetben a filteres méréstechnikák korrekciós faktorainak meghatározására alkalmazzák [Lack et al., 2014; Ajtai et al., 2011]. A kis detektor térfogat ($\sim 10\text{cm}^3$) és a közvetlen optikai abszorpcióra történő kalibráció lehetősége olyan egyedi jellemzője ennek a technikának, amely biztosítja a gyors válaszidejű érzékeny és szelektív abszorpciómérés lehetőségét. Előnyös tulajdonságai ellenére csak az utóbbi évtizedekben jelentek meg a valós körülmények között is megbízhatóan működő és pontos adatokat szolgáltató mérőműszerek. Ezzel egy időben ismerték fel, hogy az egy hullámhosszon meghatározott abszorpciós együtthatóval ellentétben, a széntartalmú aeroszol abszorpciós spektruma kémiaiilag szelektív paraméter. Amennyiben az aeroszol fényelnyelő frakció különböző (BC és BrC) típusainak azonosítása is mérési cél, több hullámhosszú és lehetőleg széles (ultraibolyát is tartalmazó) hullámhossztartományt lefedő mérések kivitelezésére van szükség.

A közelmúltban kifejlesztett több hullámhosszon üzemelő mérőműszerek új perspektívát nyitottak a széntartalmú aeroszol in-situ vizsgálatában és valós idejű forrásazonosításukra tett törekvésekben [Lewis et al., 2008; Flowers et al., 2010, Ajtai, 2010a].

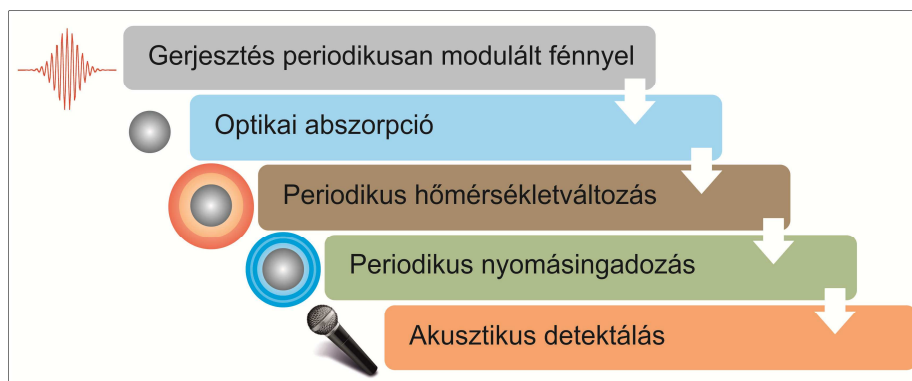
2.4.1. Az aeroszol optikai abszorpció mérése

Saját méréseimet az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékének Fotoakusztikus Kutatócsoportjában kifejlesztett négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolvérővel (4λ PAS) végeztem [Ajtai et al., 2010a]. A következő alfejezetekben röviden ismertetem a fotoakusztikus mérési módszert és az alkalmazott mérőműszert.

Aeroszol fázisú fotoakusztikus jelkeltés

A fotoakusztikus jelenséget A.G. Bell fedezte fel 1880-ban, amikor egy fonendoszkóp membránját, illetve a membránnal érintkező erősen fényelnyelő folyadékot periodikusan szaggatott napfénnel megvilágítva hangot észlelt [Bell, 1880]. A fotoakusztikus spektroszkópia alkalmazhatóságát gázok és aeroszokok minőségi és mennyiségi jellemzésére azóta számos tanulmány igazolta [Petzold és Niessner, 1996; Bozóki et al., 2011; Ajtai et al., 2010a, 2010b; Lewis et al., 2008; Flowers et al., 2010]. Dolgozatomban a légköri aeroszokok fotoakusztikus válaszának vizsgálatával foglalkozom, így terjedelmi okok miatt ebben a fejezetben az aeroszol fázisú jelkeltés mechanizmusainak jellemzésére szorítkozom.

Az aeroszol fázisú fotoakusztikus jelkeltés során a vizsgált aeroszolt periodikus (szaggatott) lézernyalábbal világítjuk ki. Az adott hullámhosszon elnyelő aeroszol a gerjesztő elektromágneses sugárzás energiáját a gerjesztés periodicitásának megfelelő frekvenciával abszorbeálja. A gerjesztett állapotban lévő részecske az abszorbeált energiát termális relaxáció révén adja át a környezetének, aminek következtében a gerjesztés periodicitásának megfelelő, de annak fázisától eltérő hőmérséklet és nyomásváltozás lép fel. A periodikus nyomásingadozás nem más, mint hang, mely mikrofonnal konvertálható mérhető elektromos jellé. A 4. ábra a fotoakusztikus jelkeltés mechanizmusát mutatja be.



4. ábra. A fotoakusztikus jelkeltés mechanizmusa.

A mikrofonnal mért fotoakusztikus jel ($PA[V]$) arányos a mért komponenseknek a fényforrás hullámhosszára vonatkozó fajlagos abszorpciós együtthatójával ($MAC[m^2/g]$) és koncentrációjával ($c[g/m^3]$), a gerjesztő fényforrás teljesítményével ($P[W]$), a mikrofon érzékenységgel ($M[V \cdot Pa^{-1}]$), a fotoakusztikus kamrát jellemző állandóval ($C[Pa \cdot m \cdot W^{-1}]$), a fotoakusztikus jelkeltés hatásfokával (η), illetve a mérendő komponenstől eltérő halmazállapotú anyagok keltette háttérjellel ($A[Pa \cdot W^{-1}]$) (19. egyenlet).

$$PA = P \cdot M \cdot (C \cdot \sum_{i=1}^n \eta_i \cdot MAC_i \cdot c_i + A) \quad (19)$$

A vizsgált komponens $OAC=MAC \cdot c$ optikai abszorpciós együtthatójának [m^{-1}] mért jelből történő meghatározásához ismerni szükséges a P , M , C , η , valamint az A mennyiségeket. A P és A mennyiségek a mérés során párhuzamosan detektálhatóak, a mérőműszer érzékenységét jellemző $M \cdot C \cdot \eta$ szorzat értéke pedig kalibrációval állapítható meg.

A fény-aeroszol kölcsönhatások közül csak az abszorpció kelt fotoakusztikus jelet, így a fotoakusztikus jelkeltés egyedülálló lehetőséget biztosít a légköri aeroszolok abszorpciójának valós idejű és keresztteffektusoktól mentes vizsgálatára, azok természetes (légköri) állapotában.

Az aeroszol-fázisú mérés miatt azonban felvetődik néhány speciális, a gázfázisú fotoakusztikus méréseknél nem jelentkező méréstechnikai kérdés [Utry et al., 2014]:

- A mérőrendszer kalibrációja. A mérőműszer aeroszollal történő kalibrációja körülményesen kivitelezhető. Korlátozott számban állnak rendelkezésre jól definiált optikai tulajdonságú referencia anyagok, melyek stabil koncentrációjú, reprodukálható aeroszol generálást tesznek lehetővé. Kivételes előnye azonban a fotoakusztikus mérés technikának, hogy a mért fotoakusztikus jel és a minta optikai abszorpciója közötti váltószám nem csak aeroszol, hanem gázfázisban is meghatározható. Szemben az aeroszol fázisú kalibrációval, amely csak ún. ekvivalens korom abszorpció meghatározását teszi lehetővé, a gázfázisú kalibráció a vizsgált gáz anyagi minőségétől független konverziós faktor meghatározását teszi lehetővé [Arnott et al., 2000]. A megfelelő kalibráló gáz kiválasztása azonban rendkívüli körülményt igényel.
- Kereszteffektus a légkör gáznemű komponenseivel: A légkörben előforduló, térben és időben jelentős koncentrációingadozást mutató gáznemű összetevők a gerjesztés hullámhosszán jelentős, a mérést érdemben befolyásoló optikai abszorpcióval rendelkezhetnek. A mérőműszer gerjesztési hullámhosszain a gázfázisú kereszteffektusok vizsgálata ezért kiemelten fontos a fotoakusztikus rendszerek tervezésénél.
- Részecskeveszteség a mérőműszer mérőkamrájában és gázkezelő rendszerében: A fotoakusztikus mérőkamra általában bonyolult geometriával rendelkezik az optimális akusztikus tulajdonságok elérése érdekében. A fotoakusztikus zajok minimalizálásának céljából a mintavétel áramlási sebessége pedig alacsony. A mintavevő rendszerben és a fotoakusztikus kamrában ezért a részecskék méretüktől függő veszteségeket szenvedhetnek, amit a mérési eredmények kiértékelésénél figyelembe kell venni. A fotoakusztikus rendszerek gázkezelésének és a kamrák geometriájának egyszerűsítése és a teljes rendszer méretátviteli függvényének meghatározása fontos cél ezen rendszerek fejlesztésénél.

Az alábbi alfejezetben bemutatom a kísérleteim során alkalmazott több hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolvérő rendszert, különös tekintettel a fent vázolt problémák eliminálására tett fejlesztésekre.

A négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő (4- λ PAS)



5. ábra. A négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő fényképe.

Az SZTE Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékének fotoakusztikus kutatócsoportjában kifejlesztett, laboratóriumi és terepi mérésekre egyaránt alkalmas fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer fényképe látható az 5. ábrán.

A mérőrendszer főbb elemei:

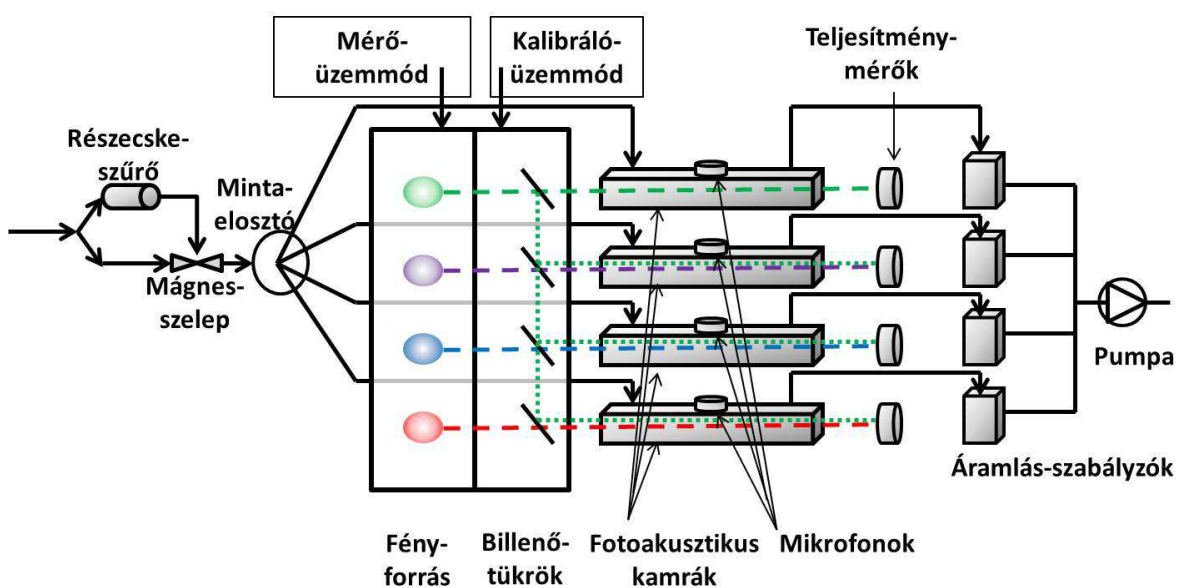
- a többszörös frekvenciakonverzió alapuló, négy hullámhosszon sugárzó fényforrás,
- a speciálisan aeroszolok detektálására kialakított, longitudinális gerjesztésű, hengerrezonátoros fotoakusztikus kamrák,
- a diszpergált állapotban lévő aeroszolok mintavételéhez kialakított gázkezelés.

A gerjesztő fényforrás egy dióda pumpált aktív tükrös Nd:YAG lézer. A Nd:YAG lézerek új generációját alkotó aktív tükrös lézerekben a lézererősítést a rezonátor kicsatoló tükre (aktív tükrös) végzi. A magas teljesítménysűrűség és a közel ideális intenzitás-eloszlás miatt ideális gerjesztő fényforrások az optikai konverziókhoz. A lézer 1064 nm-es alapharmonikusából több lépcsős frekvenciakonverzió történik a felharmonikusok (532, 355, 266 nm) előállítására [Ajtai et al., 2010a]. A fényforrás mind a négy harmonikusa egyidejűleg, de térben elkülönítve végzi a gerjesztést mérés során.

A mérőműszer 4 db azonos kivitelű, az aeroszolok veszteségmentes mintavételezésére átalakított, egyszerűsített geometriájú fotoakusztikus kamrát tartalmaz (6. ábra). A mért adatok megbízhatóságát a teljes gázkezelő rendszer méretátviteli karakterisztikája is befolyásolja. Az áramlás során esetlegesen fellépő aeroszol veszteségek minimalizálására az alkalmazott csövek hosszát és a görbületi sugarukat minimalizáltuk.

Elméleti számításokkal meghatároztuk a fotoakusztikus kamrákat is magába foglaló gázkezelő rendszer méretátviteli függvényét, és igazoltuk, hogy a mérőrendszer a korom aeroszolkok karakterisztikus mérettartományában veszteségmentesen üzemel [Utry et al., 2014].

A mérőműszer három különböző – mérési, háttérmérési, valamint kalibrációs – üzemmódban működtethető (6. ábra).



6. ábra. A négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő sematikus felépítése és üzemmódjai.

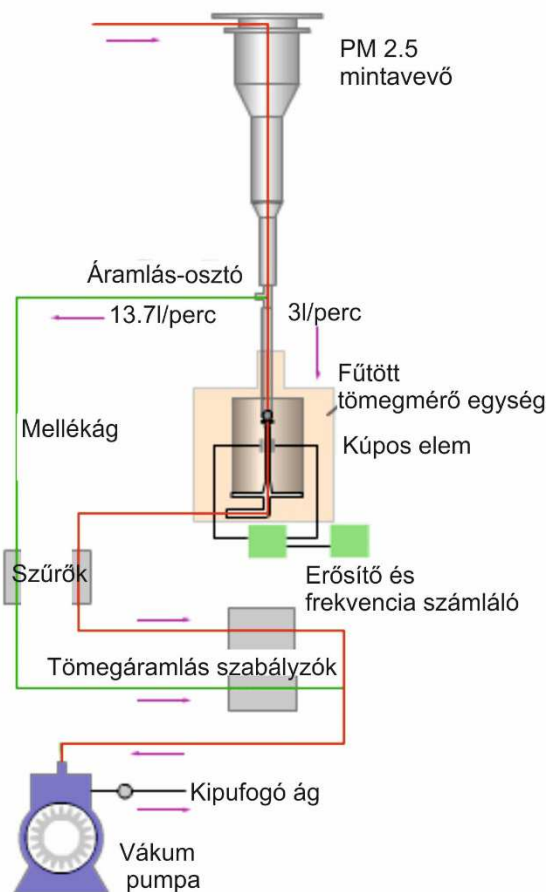
A mérőrendszer kalibrációs módjában a $4\text{-}\lambda$ PAS fotoakusztikus kamráinak kalibrálása NO_2 -gázban 532 nm-es gerjesztő hullámhosszon történik (6. ábra). Kalibráció során egymást követően mindegyik kamrát az 532 nm-es gerjesztő nyalábbal világítjuk ki. Az egyes kamrák azonos hullámhosszon és ismert optikai abszorpciós együtthatóval rendelkező gázzal történő kalibrálása lehetővé teszi a mérőműszer összetétel- és hullámhossz-független kalibrálását. Így a több hullámhosszon üzemelő fotoakusztikus rendszer megbízhatóságát nem a kalibrációs eljárások kumulatív hibája, hanem a mérőkamra zaja korlátozza. Ennek köszönhetően a több alkalmazott kamra ellenére a rendszer megbízhatósága az egykamrás fotoakusztikus rendszerek megbízhatóságával egyenértékű. A mérőműszer megbízhatósága 2-6% közötti a mérési hullámhossztól függően [Ajtai, 2010a].

A kalibrációs és a mérő/háttérmérési fázis közötti átváltást egy kézzel vezérelhető optikai kapcsoló végzi (6. ábra). A mérő/háttérmérési fázisban a kamrák párhuzamosan, a négy különböző gerjesztő nyalábbal vannak kivilágítva.

A mérőműszer bemeneti csomópontján belépő gázáramot a gázkezelő rendszerbe épített kis hajlásszögű elosztó osztja ketté. Az egyik ágban a minta egy Balston DFU típusú, mikroporózus szerkezetű részecskeszűrőn halad keresztül. Ezután a két ág egy elektronikusan vezérelt háromutas mágnesszelepből egyesül. A mágnesszelep állásainak változtatásával biztosítható fotoakusztikus háttérjel (aeroszolmentes gáz) és a fotoakusztikus jel (aeroszolt is tartalmazó gáz) egymástól független detektálása, azaz a mérési és háttérmérési üzemmód közötti átkapcsolás. A mérőműszer elektronikai egysége programozott időközönként vált a két üzemmód között. A mágnesszelep után a (a mágnesszelep állásának megfelelő) minta egy speciálisan erre a célra tervezett elosztófejbe kerül. Az elosztófej a gázmintát négy részre osztja. Az így szétosztott minta rozsdamentes csöveken keresztül kerül a négy fotoakusztikus kamrába, ahol a mérések párhuzamosan valósulnak meg. Az elosztó szimmetrikus elrendezése és kis hajlásszöge biztosítja, hogy egyforma áramlási sebesség mellett a fotoakusztikus kamrákba jutó aeroszokok méreteloszlása és koncentrációja az egyes kamrákban egyforma legyen. A fotoakusztikus kamrák mögött elhelyezett tömegáramlás szabályzók segítségével biztosítjuk az állandó 200 cm³/perc kamránkénti térfogatáramot, amely sebesség mellett a légkörben tipikusnak tekinthető 1 µm-nél kisebb átmérőjű széntartalmú aeroszokokra vonatkozóan a részecskevesztés minimálisnak tekinthető.

A valós légköri körülmények között fellépő gáz- és gőzfázisú keresztteffektusok zavaró hatásának eliminálására a mérőműszer mintavételi ágába beépítésre kerül egy speciális aktívszenes kerámia csapda, az ún. denuder (Thermo Scientific™ ChemComb 3500 filter cartridge, honeycomb denuder). A denuder képes a mérőműszer működési hullámhosszain jelentős optikai abszorpcióval rendelkező légköri összetevők (pl. az ózon) adszorbeálására. A nitrogén-dioxid hatása a háttérkorrekciós mérési protokoll alkalmazásával kerül minimalizálásra [Ajtai et al., 2010a].

2.4.2. A tömegkoncentráció mérése



7. ábra. A kúpos elemű oszcilláló mikromérleg sematikus rajza.

A TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance), magyarul kúpos elemű oszcilláló mikromérleg aeroszolok tömegkoncentrációjának on-line mérésére szolgáló műszer. A műszer felépítése a 7. ábrán látható. A kúpos elem a műszer tömegmérő egységében található. Ez egy kvarc kristály, melynek falán állandó mágnes található. A műszer működési elve a következő. Változó elektromágneses tér segítségével a kvarc kristályt folyamatosan a saját frekvenciáján rezegtetik. A kúpos elem tetején helyezkedik el a teflonnal bevont boroszilikát üvegszűrő. Ezen a szűrőn vezetik keresztül az aeroszol mintát 3 l/perc áramlási sebességgel.

A mérés során az aeroszol részecskék kiülepednek a szűrőre. A szűrőn történő tömeg-felhalmozódás hatására a kvarc-oszcillátor sajátfrekvenciája elhangolódik. Ezt az elhangolt frekvenciát két perces időfelbontásban méri a műszer, majd a 20. egyenlet alapján számolja ki a tömegnövekedést.

$$\Delta m = K_0 \left(\frac{1}{f_1^2} - \frac{1}{f_0^2} \right) \quad (20)$$

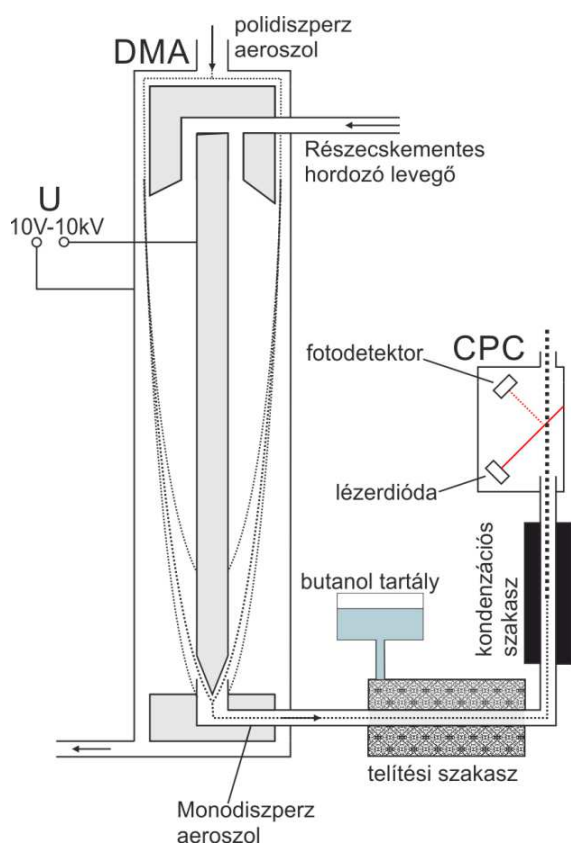
ahol Δm a tömeg megváltozása, K_0 a készülékre jellemző állandó, f_0 a kezdeti frekvencia és f_1 a végső frekvencia.

Ezután a tömegnövekedés, a mintavételhez tartozó idő, valamint a minta áramlási sebessége alapján a műszer meghatározza a vizsgált aeroszol tömegkoncentrációját [$\mu\text{g}/\text{m}^3$] egységben. A TEOM-hoz tartozik egy PM_{2.5} vágási értékkel rendelkező mintavételi egység, mely terepi mérések során alkalmazandó. A mintavevő fej után egy elágazás következik, ahol a szabványban előírt, megfelelő leválasztást biztosító 16,7 l/perc áramlási sebességű ágot két részre bontják, egy 13.7 és egy 3 l/percesre. Az előbbit nevezik mellékágnak, és ezzel a továbbiakban semmilyen mérés nem történik. A 3 l/perces áramlás halad tovább egy melegítő egységen keresztül a tömegmérőbe. Mielőtt a levegő elérne a tömegmérőbe, 40°C-ra felmelegszik a vízgőz kondenzációjának elkerülése érdekében.

A TEOM a legjobb időfelbontással rendelkező, kereskedelmi forgalomban kapható, aeroszol tömegkoncentrációjának on-line meghatározására képes mérőműszer.

2.4.3. A méreteloszlás mérése

A pásztázó mozgékonyaság szerinti részecskeszeparátor (SMPS)



8. ábra. A pásztázó mozgékonyaság szerinti részecskeszeparátor sematikus rajza.

A pásztázó mozgékonyaság szerinti részecskeszeparátor az aeroszol finom frakció méreteloszlásának mérésére szolgáló műszer. Az SMPS elvi felépítése a 8. ábrán látható. A műszer két részegységből áll. A DMA (Differential Mobility Analyzer) méret szerint elválasztja a részecskéket, majd az általa szeparált részecskék számlálását a CPC (Condensation Particle Counter, Grimm CPC 5.403) végzi. A DMA-ban egy sugárforrás egyensúlyi töltéseloszlást alakít ki a részecskéken, melyek ezután egy hengerkondenzátor fegyverzetei közé kerülnek. A töltött részecskék a kondenzátorra kapcsolt feszültség hatására a belső henger felé térülnek el.

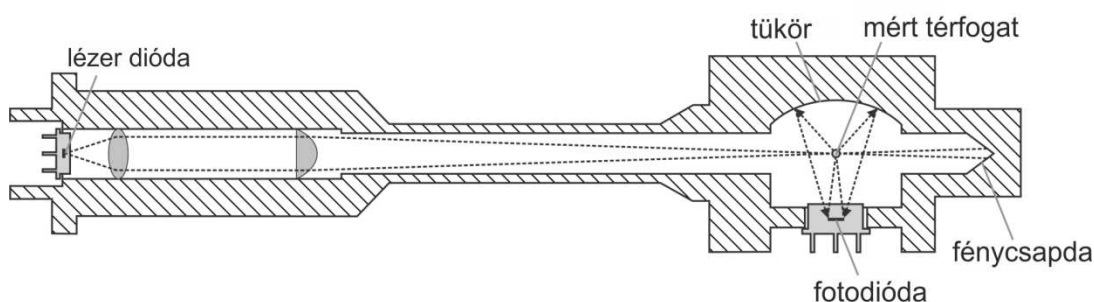
A részecske trajektória függ a kondenzátorra kapcsolt feszültség mellett a részecske elektromos mozgékonyaságától, amely a méret függvénye. Így a belső henger alján található kilépő résen a megadott eltérítő feszültség mellett már csak a meghatározott pályán mozgó, és ezzel a meghatározott méretű monodiszperz aeroszol léphet ki. A feszültség változtatásával a kiválasztott mérettartomány állítható be. Kísérleti munkám során kétféle típusú DMA-t alkalmaztam. Az egyik (Grimm Vienna Type M-DMA) az 5-350 nm mérettartományban, a másik (Grimm Vienna Type L-DMA) a 10-1100 nm mérettartományban teszi lehetővé a méreteloszlás mérését. A részecskék detektálása a CPC-ben történik. Mivel a DMA-ban kiválasztott részecskék mérete kicsi az optikai elven történő detektáláshoz, ezért a

CPC kondenzáció útján megnöveli a méretüket. Ez úgy történik, hogy a részecskék keresztülhaladnak egy fűtött, porózus falú csövön, ahol telített butanol gőzzel keverednek el, majd egy hűtött szakaszon a butanol rákondenzálódik a részecskék felületére. A részecskék mérete így kb. $10\ \mu\text{m}$ -re növekszik. Ezután az aeroszol lézernyalábon halad keresztül, ahol a szórt fényt detektálja a mérőműszer. Kis koncentráció esetén ($14 \cdot 10^3\ \text{1/cm}^3$ alatt) impulzus-számlálással, nagy koncentráció esetén ($14 \cdot 10^3$ és $10^7\ \text{1/cm}^3$ között) fotometrikusan, a szórt fény intenzitásának mérésével határozható meg a részecskeszám.

A DMA-n a feszültség folyamatos hangolásával a teljes mérettartomány végigpásztázható, és így meghatározható az aeroszol méreteloszlása.

Az optikai részecskeszámláló

Az optikai részecske számláló (OPC) a durva frakció méreteloszlásának mérésére szolgáló műszer. Az OPC elvi felépítése a 9. ábrán látható. Az általam használt műszer (Grimm PAS 1.109) mérési tartománya $0.25\text{--}32\ \mu\text{m}$, mely 31 mérési intervallumra van felosztva. Az aeroszol egy fókuszált lézernyalábon halad keresztül, a szórt fényt pedig közvetlenül ($81^\circ\text{--}99^\circ$ szórási szög) vagy egy tükörről visszaverődve ($30^\circ\text{--}150^\circ$ szórási szög) egy fotodióda detektálja. Az impulzusok számlálásával a részecskeszám, az impulzusokhoz tartozó intenzitással a részecske mérete határozható meg. Ennél a mérési módszernél hibát okoz, ha egyidejűleg több részecske is keresztülhalad a lézernyalábon, így a darabszám-koncentráció felső mérési határa $2 \cdot 10^3\ \text{1/cm}^3$.



9. ábra. Az optikai részecskeszámláló elvi felépítése.

3. Célkitűzések

Napjaink egyik kiemelt fontosságú tudományos célkitűzése az antropogén eredetű éghajlat-módosító hatások minél megbízhatóbb és pontosabb meghatározása. Annak ellenére, hogy a légköri aeroszolk szerepe a Föld-légkör rendszer sugárzásos egyensúlyának alakításában összemérhető az üvegházhatású gázok összesített hatásával, az aeroszolk inherens (azaz közvetlenül a légkörbe jutáskor), illetve látszólagos (azaz a légköri aeroszolk egyensúlyi állapotában jellemző) optikai tulajdonságairól csak korlátozott számú és jelentős bizonytalansággal terhelt adat áll a rendelkezésünkre. Az optikai abszorpciós tulajdonságokra vonatkozó ismereteink mind a darabszám-koncentrációban domináns és erősen fényelnyelő korom aeroszolk, mind a tömegkoncentrációban domináns, de alacsony fajlagos abszorpcióval rendelkező ásványi por aeroszolk vonatkozásában hiányosak és pontatlanok. Ez a bizonytalanság döntő mértékben hozzájárul az aeroszolk éghajlat-módosító hatásának mértékére vonatkozó becslések pontatlanságához. A légköri aeroszolk a klimatikus hatásuk mellett a levegőminőség-védelem perspektívájából is jelentős tudományos érdeklődésre tartanak számot: mai tudásunk szerint a tömegkoncentrációban elhanyagolható frakcióval rendelkező korom aeroszolk felelősek a teljes szálló por koncentráció toxicitásának jelentős hányadáért. A légköri aeroszolk emberi egészségre gyakorolt hatásának vizsgálata, illetve a kibocsátó források beazonosítása napjaink egyik kiemelt jelentőségű tudományos célkitűzése. A legújabb kutatások során szignifikáns összefüggéseket mutattak ki a korom aeroszolk kémiai összetétele és a valós időben is mérhető optikai abszorpciós spektruma között, ami új lehetőségeket teremtett ezen aeroszolk kibocsátó forrásainak valós idejű meghatározására.

Számos okra vezethető vissza, hogy fontossága ellenére a légköri aeroszolk abszorpciós válaszárol nem állnak megbízható adatok a rendelkezésünkre, kezdve a megbízható adatokat szolgáltatni képes és megfelelő érzékenységu mérőműszerek hiányával, a légköri korom aeroszolk laboratóriumi modellezésének nehézségein át, egészen az eltérő mérés- és mintavételi technikák alkalmazásából származó, az adatok összehasonlíthatóságát korlátozó hibákig bezárólag.

További probléma, hogy az aeroszokok fizikai-kémiai tulajdonságai a légköri kölcsönhatások következtében jelentős változáson mennek át, ami a környezetével egyensúlyban lévő aeroszol légköri mérések során meghatározott ún. látszólagos optikai válasza és a kémiai összetétele közötti összefüggés kvantitatív analízisét jelentősen korlátozza.

Mivel a tudományos közvélemény döntő része egyetért abban, hogy a légköri aeroszokok hullámhosszfüggő abszorpciós válaszának megbízható és precíz vizsgálatára a fotoakusztikus spektroszkópia a legígéretesebb mérési módszer, az utóbbi években egyre több kutatócsoport (és cég) dolgozik fotoakusztikus aeroszolmérő műszerek kifejlesztésén. Az SZTE Fotoakusztikus Kutatócsoportjában korábban kifejlesztett négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolmérő rendszer egyedülálló lehetőséget biztosít mind a mesterségesen generált aeroszokok inherens, mind pedig a légköri aeroszokok ún. látszólagos abszorpciós tulajdonságainak kontrollált laboratóriumi és valós terepi körülmények közötti in-situ, valós idejű vizsgálatára.

A fentiek alapján **célul tűzöm ki a klíma-releváns aeroszol összetevők inherens optikai abszorpciós tulajdonságainak kontrollált laboratóriumi körülmények közötti, aeroszol fázisban történő minél pontosabb meghatározását, illetve a légköri aeroszol elegy valós idejű mérések során meghatározott látszólagos abszorpciós spektruma és fizikai-kémiai sajátosságai között összefüggések feltárását és számszerűsítését.**

A kitűzött célok eléréséhez az alábbi részfeladatokat végeztem el:

1. Mesterségesen generált széntartalmú részecskék aeroszol fázisú inherens abszorpciós spektrumának nagy pontosságú meghatározását; a vizsgált spektrumjellemzők alkalmazhatóságának vizsgálatát a szálló por szennyezés forrásainak valós idejű meghatározásában.

2. Terepi körülmények között gyűjtött filteres mintákból extrahált légköri humuszszerű anyag (HULIS) minta aeroszol fázisú abszorpciós spektrumának meghatározását; a mért eredmények összehasonlítását eltérő mérés technikát alkalmazó irodalmi adatokkal. A HULIS aeroszol fotoakusztikus módszerrel meghatározott és a HULIS oldat folyadékfázisú UV-látható spektroszkópiai módszerrel mért spektrumának összehasonlítását.

3. Szálló por jellegzetes ásványi összetevőinek inherens, aeroszol fázisú abszorpciós sajátosságainak vizsgálatát, az eredmények összehasonlítását tömbi, illetve vékonyréteg mintákon meghatározott irodalmi adatokkal.

4. Valós légköri aeroszol elegyek látszólagos abszorpciós sajátosságainak meghatározását téli városias mérési körülmények között; az AAE napi ingadozásának vizsgálatát.

5. A terepi körülmények között meghatározott AAE értékek és a vizsgált aeroszol elegy fizikai-kémiai sajátosságai között összefüggések feltárását és számszerűsítését.

4. Kísérleti eredmények és értékelésük

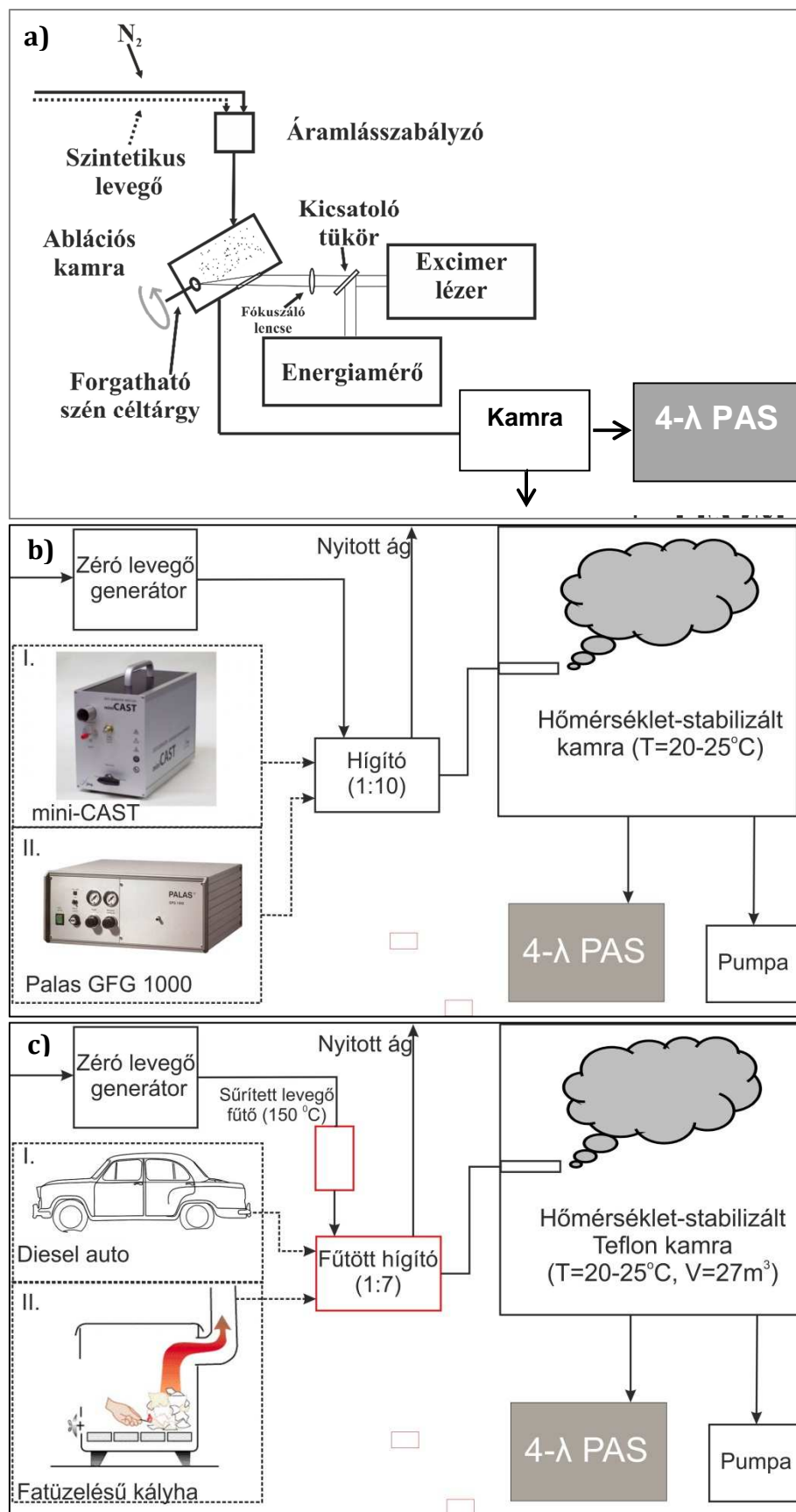
4.1. Egyedi aeroszol összetevők laboratóriumi vizsgálata

4.1.1. Mesterségesen előállított széntartalmú összetevők

A légköri széntartalmú aeroszolak spektrális válaszában rejlő, a kibocsátó forrásra vonatkozó információk feldolgozásánál az egyik legnagyobb nehézséget az adott mérési környezetben aktuálisan fellépő és az aeroszolak optikai tulajdonságait befolyásoló környezeti hatások kiszűrése jelenti. Ezen hatások pontos ismeretéhez modell és valós források által kibocsátott széntartalmú aeroszolak kontrollált laboratóriumi körülmények közötti „forrás-specifikus” vizsgálata szükséges. A következő alfejezetekben ismertetem az eltérő módszerekkel generált széntartalmú aeroszolak fotoakusztikus spektrumának kontrollált körülmények közötti meghatározására vonatkozó kísérleteim eredményeit. A mért adatokat eltérő meteorológiai körülmények között terepen mért abszorpciós spektrumokkal hasonlítottam össze.

4.1.1.1. Az aeroszol generálási módszerek és mérési elrendezések

A laboratóriumi mérések során a széntartalmú aeroszolak modellezésére a két leggyakrabban alkalmazott (a szikrakisülésen és propán-levegő keverék diffúzió égetésén alapuló) generálási eljárás mellett egy elemi szén minták lézeres ablálásán alapuló, az SZTE Ablációs Kutatócsoportja és a Fotoakusztikus Kutatócsoport együttműködése során korábban kifejlesztett módszert alkalmaztam. Az előbb említett módszerek az égetési körülmények modellezésén alapulnak. A fenti eljárások mellett valós égési körülmények között, úgymint dízel autó és fatüzelési kályha üzemeltetése során keletkező aeroszolat is vizsgáltam. A széntartalmú aeroszolak abszorpciós tulajdonságait minden esetben a 2.4.1 alfejezetben részletesen ismertetett 4- λ PAS mérőműszerrel mértem.



10. ábra. A széntartalmú aeroszol generálására alkalmazott mérési elrendezések.

4.1.1.1.1. Modell széntartalmú aeroszolok előállítása

Szilárd fázisú szénminta lézeres ablálásán alapuló módszer

Lézeres ablációnak nevezzük a nagy energiájú lézerimpulzusok által okozott anyageltávolítást a kezelt minta felületéről [Srinivasan és Mayne-Banton, 1982]. Kísérleteim során nagy tisztaságú elemi szén rúd lézeres ablációját valósítottam meg az 10/a. ábrán látható mérési elrendezésben, melyet az SZTE TTIK Optikai és Kvantumelektronikai Tanszékén működő Ablációs Csoport bocsátott a rendelkezésemre [Ajtai et al., 2010b]. A nagy tisztaságú elemi szén (Goodfellow, tisztaság > 99.95%) mintát egy forgatható tartóra rögzítettem, mely az erre a célra tervezett ablációs kamrában volt elhelyezve. Ebben az elrendezésben a minta forgatását egy léptetőmotor végezte. A forgatott szénmintát egy 18 ns impulzusszélességű, 248 nm hullámhosszú KrF excimer lézerrel (LLG TWINAMP) gerjesztettem. A mintatartó kvarc ablakán belépő fókuszált lézernyaláb fókuszpontja az elemi szénminta fényforrás felőli felületére esett. A gerjesztési felület (foltátmérő a fókuszpontban) $0,025 \text{ cm}^2$, míg a mintára jutó energiasűrűség 1 J/cm^2 volt. A lézernyaláb energiáját egy Laser Probe Inc. RM 3700 Universal Radiometer típusú energiamérővel határoztam meg a KrF lézer nyalábjának 4%-os kicsatolásából [Ajtai et al., 2015]. A minta forgatásának köszönhetően a gerjesztő lézernyaláb egy véges időtartamon belül a különböző időpillanatokban a minta különböző részeire esik, így minimalizálva a gerjesztés során kialakult ablációs kráterek okozta koncentrációváltozást [Ajtai et al., 2010]. Az abláció során keletkező részecskéket N_2 vivőgázzal egy kb. 10 dm^3 térfogatú keverő kamrába vezetem, mely az impulzusüzemű koromgenerálás okozta koncentrációingadozás eliminálására szolgált. A 4- λ PAS mérőműszer a keverőkamrából vett mintát. A mérések atmoszférikus nyomáson és szobahőmérsékleten valósultak meg. Az atmoszférikus nyomást a keverőkamrába épített kipufogóág biztosította.

Propán-levegő keverék diffúz égetésén alapuló módszer

A Fotoakusztikus Kutatócsoport munkatársai által korábban már alkalmazott Miniature Combustion Aerosol Standard (mini-CAST) egy kereskedelmi forgalomban kapható, a svájci Jing Cast Technologies által forgalomba hozott szénhidrogén (propán) égetésén alapuló koromgenerátor. Ebben az elrendezésben a propán-szintetikus levegő keverékének N_2 -el fojtott diffúziós lángban történő égetése indítja el a részecskéképződés folyamatát. A mini-CAST által előállított részecskék karakterizálásáról már számos tudományos közlemény látott napvilágot. Ezekben igazolták, hogy a propán-szintetikus levegő arányának megválasztásával a generált részecskék mennyiségi és minőségi jellemzőit is befolyásolni lehet [Schnaiter et al., 2006; Moore et al., 2014]. Schnaiter és munkatársai (2006) kimutatták, hogy az égéstérben beállított C/O atomi arány módosításával a generált részecske szerves szén tartalmának teljes széntartalomhoz viszonyított aránya (OC/TC) igen széles tartományban változtatható. A kísérleteim során a mini-CAST C/O arányát 0,29 értékre állítottam. Ennél az értéknél várható ugyanis, hogy a generált részecskék spektrális válasza jól modellezi a magas szerves széntartalmú légköri aeroszolok (BC) abszorpciók sajátosságait.

A mérések az 10/b ábrán látható mérési elrendezésben valósultak meg a Karlsruhe-i Technológiai Intézet Meteorológiai és Klímakutató részlegén (eredeti nevén Karlsruher Institut für Technologie, Institut für Meteorologie und Klimaforschung). A mini-CAST által generált részecskéket 1:10-es szintetikus levegővel történő hígítást követően az Intézet NAUA elnevezésű, 3,7 m³ térfogatú, rozsdamentes acél keverőkamrájába vezettük. A 4-λ PAS mérőműszer a keverőkamrából mintavételezte a vizsgált aeroszolt.

Szilárd fázisú elemi szén szikrakisüléses gerjesztésén alapuló módszer

A Palas GFG 1000 a német Palas GmbH vállalat által forgalomba hozott elektromos szikrakisülésen alapuló koromgenerátor. Ebben a mérési elrendezésben, az argon vivőgázban, grafit elektródon keltett nagy energiájú elektromos szikrakisülés teremti meg a részecske képződés feltételeit.

Az így keltett részecskék koncentrációja szintetikus levegő hozzákeverésével szabályozható a gerjesztési téren kívül elhelyezett puffer térfogatban.

A Palas GFG 1000 által generált részecskék fizikai-kémia karakterizálásáról számos leírás lelhető fel a szakirodalomban. [Helsper et al., 1993; Schnaiter et al., 2003; Schneider et al., 2006]. A Palas GFG 1000 állítható paraméterei közé tartozik az argon vivőgáz áramlási sebessége, a hígítást szolgáló levegő áramlási sebessége és a szikrakisülések ismétlési frekvenciája. A fenti működési paraméterek változtatásával a keletkezett részecskék mennyisége, alakja és mérete is befolyásolható [Roth, 2004]. A mini-CAST korom generátorral ellentétben ez a berendezés nem alkalmas változatos kémiai összetételű aeroszol előállítására. Kísérleteim során a Palas GFG 1000 generátort 99.99%-os tisztaságú grafit elektródokkal, 4liter/perc áramlási sebességű 99.99%-os tisztaságú argon vivőgázzal és 10liter/perc áramlási sebességű szintetikus levegővel, 30 Hz ismétlési frekvencia mellett működtettem. A mintavétel közvetlenül a generátor kimenő ágáról történt. Az atmoszférikus nyomást a mintavevő csőbe épített kipufogó ág biztosította.

4.1.1.1.2. Kontrollált körülmények között előállított valós korom aeroszokok

Dízel és fatüzelési emisszió

A dízel személyautó és a fatüzelési kályha emissziójának vizsgálata a svájci Paul Scherrer Intézetben (eredeti nevén Paul Scherrer Institut) valósult meg. A kísérlet során alkalmazott személyautó egy Opel Astra 2.0 DTI típusú személygépkocsi volt, melybe dízel oxidációs katalizátorral ellátott Euro III-as motor volt építve. A fatüzelési kibocsátás vizsgálata során egy Attika Avant (2009) típusú modern hasábfűtő tüzelési kályha szolgált a biomassa aeroszol kontrollált körülmények közötti előállítására.

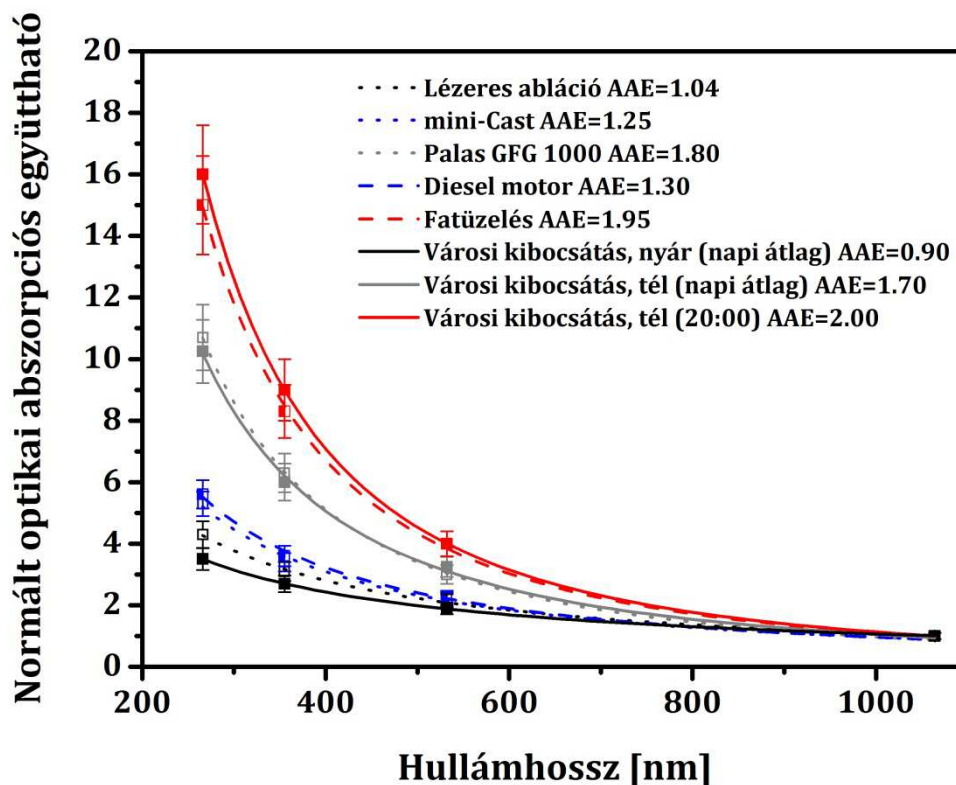
A kipufogógázból, illetve a fatüzelési kályha kéményéből történő reprezentatív mintavételt egy erre a célra kifejlesztett speciális gázkezelő rendszer biztosította (10/c ábra). A részecskék koagulációjának megelőzése érdekében a kibocsátott aeroszol gyors hígítására volt szükség.

Erre a célra egy 1:7 arányú hígító rendszer (Dekati Ltd., Tampere, Finnország) szolgált, mely a zéró levegő generátor által előállított tiszta levegőt használta fel. A kipufogócsőtől és a kéménytől elvezető mintavevő csövek, továbbá a hígító rendszer és a hígító levegő egyaránt 150 °C hőmérsékletre voltak szabályozva, elkerülve ezzel a részben illékony szerves vegyületek (semi-Volatile Organic Compounds- sVOC) kondenzációját. A fent leírt gázkezelő rendszeren keresztül a dízelautó és a fatüzelési kályha által kibocsátott, illetve hígított aeroszol egy 27 m³ térfogatú teflon kamrába jutott [Chirico et al., 2010]. A mintavétel minden esetben közvetlenül a teflon kamrából történt.

Az összehasonlításhoz használt terepen mért abszorpciós spektrumok mérési helyszínei és körülményei

A légköri széntartalmú aeroszokok terepi körülmények közötti vizsgálatát Szeged belvárosában (46.26°N, 20.14°E) eltérő évszakokban végeztem a professzionális mobil mérőplatformba telepített 4-λ PAS műszerrel. Az itt ismertetett adatok a 2011. január 12. és 26., illetve a 2011. június 6. és 9. közötti időszakokban végzett méréseim eredményei. A mérések során alkalmazott professzionális mobil mérőplatform és a gázkezelő rendszer, továbbá a téli mérés részletes leírása a 4.2.1. fejezetben kerül bemutatásra.

4.1.1.2. A mérési eredmények



11. ábra. Laboratóriumi körülmények között generált széntartalmú aeroszolkok és a terepi körülmények között vizsgált aeroszolkok abszorpció együtthatói (négyzet szimbólumokkal jelölve) és a mért adatokra illesztett görbék: lézeres ablációval (fekete pontozott), propán-levegő keverék égetésével (kék pontozott); szikrakisüléssel (szürke pontozott) generált aeroszol; dízel autó emisszió (kék szaggatott); fatüzelési emisszió (piros szaggatott); nyári napi átlag Szegeden (fekete folytonos), téli napi átlag Szegeden (szürke folytonos); téli esti időszak Szegeden (piros folytonos görbe). A 4λ-PAS mérőműszerrel mért OAC értékeket az 1064nm-en mért abszorpcióra normáltam.

A megelőző alfejezetekben leírt módon generált széntartalmú aeroszolkok abszorpció spektrumát tüntettem fel a 11. ábrán. A vizsgált minták OAC értékei több nagyságrendet öleltek fel az alkalmazott generálási módszerek különbözőségéből adódó tömegkoncentrációbeli eltéréseknek köszönhetően. Ezért a 11. ábrán az összehasonlíthatóság feltételének biztosítására az egyes abszorpció spektrumok 1064nm-en mért értékeire normált adatok láthatók.

Az 1. táblázatban a teljes hullámhossztartományra és az egyes hullámhosszpárookra számolt AAE értékeket tüntettem fel. Az AAE értékeket az 13. egyenlet alapján határoztam meg a mért adatokból.

Az 1. táblázatból egyértelműen kiolvasható, hogy a lézeres ablációs eljárás során keltett részecskék AAE értéke 1 körüli és nem függ a hullámhossztól. Ez az eredmény igazolja, hogy a lézeres ablálás megfelelően megválasztott target anyag és működési paraméterek mellett alkalmas a tisztán grafitos szerkezettel és homogén gömbi alakkal rendelkező BC részecskék modellezésére.

A propán-levegő keverék égetésével generált részecskék AAE értéke kismértékben meghaladja a BC részecskék elméleti számolások alapján várt 1-es értékét, melynek hátterében nagy valószínűség szerint az áll, hogy ebben az elrendezésben a szerves vegyületek csekély mennyiségben ugyan, de elkerülhetetlen módon beépülnek a részecskék grafitos szerkezetébe. A mini-CAST által 0,29 C/O atomi arány mellett generált aeroszolt szokás tekinteni a frissen emittált közlekedési részecskék modelljének spektrális válasz tekintetében [Schnaiter, 2006; Moore et al., 2014]. Ennek létjogosultságát saját méréseim is alátámasztják, amint ez a 11. ábrán is megfigyelhető (kék pontozott és szaggatott görbe közti hasonlóság).

A Palas GFG 1000 készüléket a szénttartalmú aeroszol szervesetlen frakciójának (BC) modellezésére fejlesztették ki, hiszen ebben az elrendezésben a tiszta argon atmoszférának köszönhetően elméletileg nincs lehetőség szerves korom részecskék képződésére. A szakirodalomban fellelhető mérések eredményei alapján az abszorpció hullámhosszfüggését leíró AAE azonban szignifikáns módon eltér az elmélet alapján várt és kísérleti úton is alátámasztott 1 körüli értéktől [Schnaiter et al., 2003]. Saját mérési eredményeim alapján én is arra a megállapításra jutottam, hogy a generált korom aeroszolk abszorpciós válasza a légkörben előforduló szerves korom aeroszol tulajdonságaival mutat nagyobb hasonlóságot. A ténylegesen mért AAE=1,8 érték sokkal inkább jellemző a fatüzelésből származó BrC részecskékre, amit a 11. ábrán feltüntetett Palas GFG 1000 spektruma (szürke pontozott vonal) és a téli időszakban mért napi átlagos spektrum (szürke folytonos vonal) közötti hasonlóság is jól érzékeltet.

A 11. ábrán látható, hogy a dízelmotor kibocsátása 1,3-as, míg a fatüzelésből származó részecskék 1,95-ös AAE értékekkel jellemezhetők. Jóllehet a fenti értékek jó egyezést mutatnak a szakirodalomban fellelhető adatokkal [Schnaiter et al., 2003], meg kell jegyezni, hogy ezen eredmények nem tekinthetők általános érvényűnek, mivel a valós korom aeroszolk spektrális válaszát a keletkezés kezdeti feltételei, illetve a légköri körülmények is nagymértékben befolyásolhatják.

A Szegeden végzett terepi méréseim során megállapítottam, hogy a mért AAE értékek jellegzetes napszakos ingadozással rendelkeznek, ami a közlekedési aktivitás napi ingadozásával van összefüggésben (4.2.2. fejezet). Csúcsforgalmi időszakban (07:00-08:00 és 17:00-18:00) az AAE átlagosan 1,35 körüli értékre esik vissza, míg a forgalommentes, jellemzően esti időszakokban (20:00-24:00) 2 körüli értéket vesz fel. A teljes napszakra vonatkozó átlagértéke 1,7. A 11. ábrán a forgalommentes időszakokra általánosan jellemző és a napi átlagos spektrumot tüntettem fel. A téli időszakokkal ellentétben a nyári méréseim során az AAE értéke csekély ingadozással volt jellemezhető. A 11. ábrán ezért egy tipikusnak mondható nyári nap egészére vonatkozó átlagos spektrumot tüntettem fel. Feltételezésem szerint a nyári időszakban mért AAE értékének viszonylagos időbeli állandósága a közlekedésen kívüli más emissziós források hiányával magyarázható, míg 1-nél kisebb értéke azt tükrözi, hogy a részecskék nem gömbi alakkal, hanem komplex morfológiával (fraktál szerkezettel) rendelkeztek [Liu, 2008].

A dízelmotor és a propán-levegő keverékének égetésével generált aeroszol mért AAE értéke hasonló, ami tovább erősíti azt a feltételezést, hogy a mini-CAST generátor 0,29-es C/O atomi arány mellett üzemeltetve alkalmas a frissen emittált dízel korom spektrális tulajdonságainak modellezésére. A szikrakisülés jelenségén alapuló Palas GFG 1000 készülék ezzel szemben a vegyes kibocsátással jellemezhető téli aeroszol modellezésére tűnik inkább alkalmasnak. A valós források kontrollált laboratóriumi és terepi mérési eredményeinek összehasonlítása kapcsán megállapítható, hogy a dízel korom és a téli csúcsforgalmi időszakra jellemző kibocsátás hasonló AAE értékekkel jellemezhető, továbbá a fatüzelési és a téli, esti időszakra jellemző kibocsátás AAE értékei is jó egyezést mutatnak. Mindezek alapján közvetett módon feltételezhető, hogy terepi méréseim során a légköri körülmények befolyásoló hatása nem érvényesült számottevő mértékben. A mért Angström exponens értékek jól tükrözik, hogy Szegeden, télen csúcsforgalmi időszakban a közlekedés, míg az esti órákban a fűtés a domináns aeroszol kibocsátó forrás [Utry, 2014]. A fenti feltételezések teljes körű igazolásához azonban mérni szükséges az aeroszol egyéb mikrofizikai-kémiai tulajdonságait is terepi körülmények között. Az erre irányuló vizsgálataim eredményét a 4.2. fejezetben ismertetem.

A lézeres ablációval generált és a nyári időszakban vizsgált aeroszolon kívül az összes minta abszorpciós spektruma esetében megállapítható, hogy hullámhosszfüggő AAE értékkel jellemezhetőek, valamint az AAE értéke nő a rövidebb hullámhosszak felé. A fotoakusztikus mérési eredményeim tehát összhangban vannak a közelmúltban publikált más terepi és laboratóriumi mérések következtetéseivel [Sandradew et al., 2008b; Favez et al., 2009; Lewis et al., 2008; Ajtai et al., 2011b].

		AAE 1064-266	AAE 1064-532	AAE 532-355	AAE 355-266
Modellezett égetési folyamat, (Laboratóriumi mérés)	Lézeres abláció	1,04±0,11	1,00±0,10	0,98±0,12	1,06±0,13
	mini-Cast	1,25±0,14	1,05±0,10	1,11±0,14	1,30±0,17
	Palas GFG 1000	1,80±0,20	1,70±0,17	1,60±0,21	1,79±0,23
Valós égetési folyamat (Laboratóriumi mérés)	Dízel autó	1,30±0,14	1,10±0,11	1,15±0,14	1,31±0,15
	Fatüzelés	1,95±0,21	1,85±0,19	1,98±0,25	2,05±0,29
Valós égetési folyamat (Terepi mérés)	Városi kibocsátás, nyár(napi átlag)	0,90±0,10	0,89±0,10	0,91±0,12	0,90±0,13
	Városi kibocsátás, tél(napi átlag)	1,70±0,45	1,61±0,40	1,68±0,43	1,78±0,50
	Városi kibocsátás, tél(20:00)	2,00±0,22	1,82±0,18	1,91±0,27	2,13±0,31

1. táblázat. A 11. ábrán feltüntetett aeroszol minták AAE értékei a 4λ-PAS mérőműszer teljes (1064-266nm), illetve rész-hullámhossztartományaira (1064-532, 532-355, 355-266 nm) meghatározva.

1.1.1.3. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

I. Laboratóriumi körülmények között meghatároztam mesterségesen generált széntartalmú aeroszolok abszorpciós Angström exponens (AAE) értékeit. A négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolvérő teljes mérési hullámhossztartományára meghatározott AAE értékek az égési folyamatok modellezésén alapuló koromgenerátorok, tehát a lézeres ablációs módszer, a mini-Cast, illetve a Palas GFG 1000 készülék esetében rendre $1,04 \pm 0,11$, $1,25 \pm 0,14$ és $1,80 \pm 0,20$ értékeknek adódtak. A valós égetési folyamatok laboratóriumi körülmények közötti fotoakusztikus vizsgálata során a dízel autó és a fatüzelés által kibocsátott aeroszolra $1,30 \pm 0,14$ és $1,95 \pm 0,21$ AAE értékeket határoztam meg. A több hullámhosszon történő fotoakusztikus mérések alapján igazoltam, hogy a különböző aeroszol minták AAE értékük alapján jól megkülönböztethetők egymástól, továbbá a lézeres abláció által generált aeroszol kivételével AAE értékük hullámhosszfüggést mutat. A laboratóriumi fotoakusztikus mérések eredményei alapján megállapítottam, hogy az égési folyamatok modellezésén alapuló különböző aeroszol generátorok optikai szempontból sikerrel modellezik az egyes valós égetési folyamatokat. Abszorpciós válasz tekintetében a propán-levegő keverékének diffúziós égetésén alapuló mini-CAST generátor a dolgozatban bemutatott beállítások mellett a dízel kibocsátást, míg a szikrakisülés jelenségén alapuló Palas GFG 1000 készülék inkább a vegyes kibocsátással jellemezhető téli aeroszolt modellező részecskéket állít elő. A lézeres abláció a tiszta korom (BC) részecskéket modellezi jól optikai szempontból. A laboratóriumi fotoakusztikus vizsgálat eredményeit terepi mérések adataival összehasonlítva megállapítottam, hogy a laboratóriumi körülmények között mért értékek jó egyezést mutatnak a terepi mérések olyan (csúcsforgalmi vagy forgalommentes) időszakában mért átlagos AAE értékekkel, amikor feltehetőleg az aeroszol források egyike (közlekedés vagy fűtés) volt a domináns. Ez alapján közvetett módon arra a megállapításra jutottam, hogy terepi méréseim során a légköri körülmények befolyásoló hatása nem érvényesült számottevő mértékben.

4.1.2. A légköri humuszszerű anyag (HULIS)

Az újonnan felfedezett, változatos összetételű és eredetű HULIS aeroszol fizikai-kémiai sajátosságainak minél pontosabb és megbízhatóbb meghatározása napjaink egyik kiemelkedő tudományos célkitűzése az aeroszokok forrás specifikus éghajlat-módosító hatásának meghatározásakor. A HULIS, mint műveletileg definiált légköri összetevő oldat fázisban mért abszorpciós válaszáról számos tanulmány jelent meg az utóbbi években. Aeroszol fázisú, in-situ vizsgálatáról azonban alig áll rendelkezésünkre mérési eredmény. Az alábbi alfejezetekben bemutatom a terepi körülmények között gyűjtött HULIS mintán, aeroszol fázisban megvalósított fotoakusztikus méréseim eredményét. A bemutatott eredményeket összehasonlítom az irodalomban fellelhető hasonló mérési körülmények között kivitelezett vizsgálatok eredményeivel. Továbbá igazolom, hogy az aeroszol és az oldat fázis abszorpciós tulajdonságai között szoros összefüggés van.

4.1.2.1. A vizsgált minta

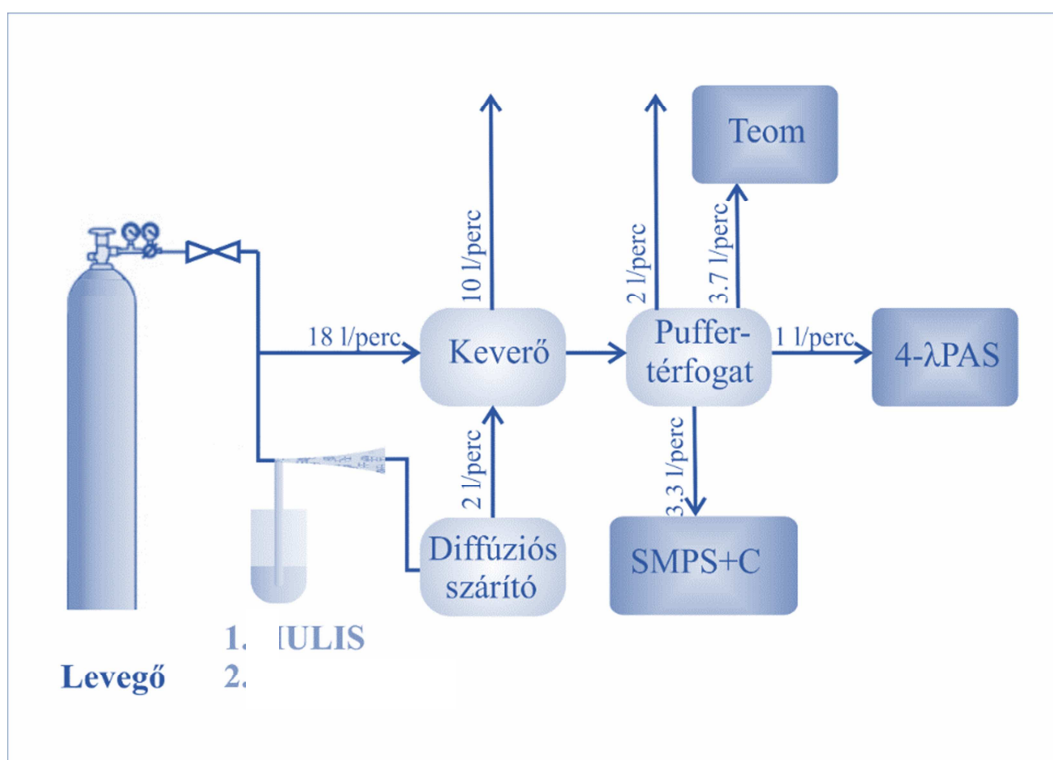
Az általam vizsgált légköri humusz-szerű anyagot (HULIS) az MTA-PE Levegőkémiai Kutatócsoportja bocsátotta rendelkezésemre. A HULIS őszi időszakban (2004. 10.10-2004.10.18), K-pusztán, az Országos Meteorológiai Szolgálat Levegőszennyezettség-mérőállomásán gyűjtött mintából került izolálásra. A kontinentális háttérre reprezentáló mérőállomás az Alföldön, Kecskeméttől 15km-re erdős területen, a szennyező forrásoktól távol található. A mintavétel egy a földfelszíntől számítva 10 m magasságban elhelyezett szabványos nagy térfogatú mintavevővel történt. A készülék térfogatára 1000liter/perc, levágási (cut-off) átmérője 1 μ m volt. Az aeroszol mintát egy kvarcszálal szűrőre gyűjtötték, majd a gyűjtött mintát a vizsgálatig fagyasztva tárolták. A gyűjtött mintából a HULIS-t egy [Varga et al., 2001] által definiált szilárd fázisú extrakciós módszerrel nyerték ki.

A HULIS extraktumot a Hoffer és munkatársai (2006) által részletesen ismertetett, 0.3g/l koncentrációjú, 7% Milli-Q vizet tartalmazó acetonitriles oldat porlasztásával vittem aeroszol-fázisba.

Az UV-látható spektrofotometriai vizsgálatokhoz a fenti módon kinyert HULIS vizes oldatából oldatsorozatot készítettem.

4.1.2.2. A mérési elrendezés

A HULIS aeroszol abszorpciós spektrumának és méreteloszlásának vizsgálatát a 12. ábrán látható mérési elrendezésben valósítottam meg. Ebben az elrendezésben a HULIS aeroszol fentebb leírt oldatból történő stabil koncentrációjú előállítását egy speciális porlasztó egység (TOPAS ATM220) végezte. A porlasztás szintetikus levegőben történt. Az oldószert is tartalmazó HULIS aeroszolt egy diffúziós szárító egységen vezettem keresztül (Topas, DDU 5700). Az így előállított aeroszol RH (relatív páratartalom) értékének mérését a puffer térfogatba épített mérőműszer segítségével végeztem. A puffer térfogatban mért RH a teljes mérési ciklus alatt 26%-nál kisebb értéket vett fel. [Hoffer et al., 2006] már előzőleg bizonyították, hogy ilyen mérési környezetben a generált HULIS aeroszol teljesen kiszárad, és az oldószer maradéktalanul eltávozik a rendszerből.



12. ábra. A HULIS minta aeroszol-fázisú vizsgálata során alkalmazott mérési elrendezés.

Az oldószert nem tartalmazó száraz aeroszolt egy keverőkamrában szintetikus levegővel 1:10 arányban tovább hígítottam. A hígított HULIS aeroszolt egy $\sim 4.5 \text{ dm}^3$ űrtartalmú ún. puffer tartályba vezettem. A mérőműszerek egyidejű mintavétele ebből a puffer tartályból valósult meg. A gázkezelést Swagelok csatlakozókkal ellátott, 6 mm külső átmérőjű, rozsdamentes acél csövekből építettem ki, ügyelve arra, hogy az egyes mérőműszerekhez vezető csövek minél rövidebbek legyenek és a lehető legkevesebb görbületet tartalmazzák, a gázkezelő rendszerben fellépő részecskeveszteségek minimalizálása érdekében.

Az UV-látható spektrofotometriai méréseket a Simadzu UV-2101PC spektrofotométerrel végeztem. Az oldatsor készítésénél külön figyelmet fordítottam az ionerősség és a PH állandó értéken tartására.

4.1.2.3. A mérési eredmények

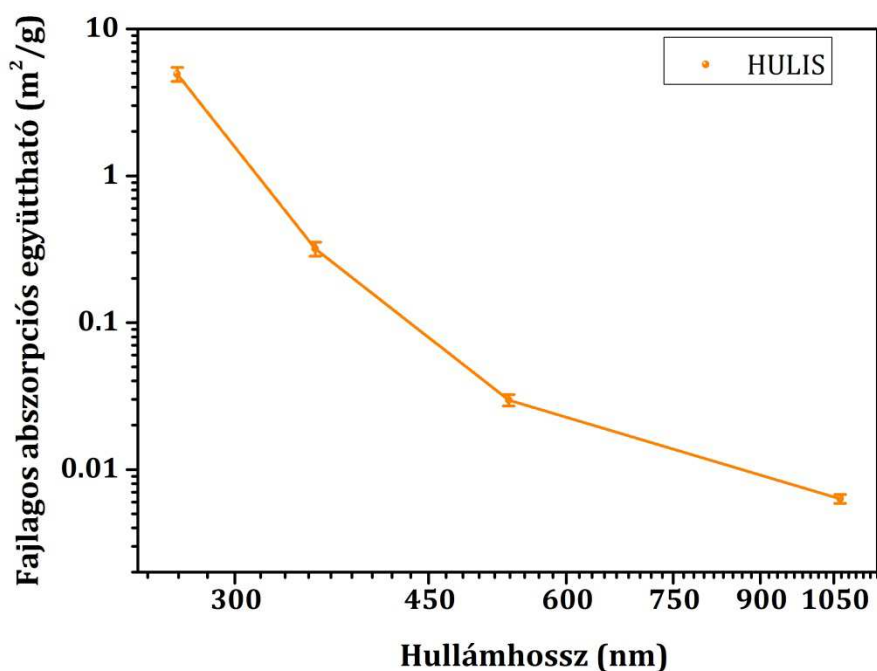
Az aeroszol fázisú fotoakusztikus mérések

Az aeroszokok abszorpciós képességének jellemzésére használt fajlagos abszorpciós együtthatót (MAC) a 4- λ PAS rendszer működési hullámhosszain a mért optikai abszorpciós együttható (OAC) és a 2.4.2. fejezetben ismertetett TEOM készülékkel egyidejűleg mért tömegkoncentráció (m) értékekből határoztam meg az alábbi összefüggés szerint.

$$MAC[m^2 g^{-1}] = \frac{OAC [m^{-1}]}{m [gm^{-3}]} \quad (21)$$

A származtatott MAC értékek mérési bizonytalanságát a generált aeroszol koncentráció-stabilitása és a mérőműszerek kumulatív relatív hibája befolyásolta. A műszerek bizonytalanságából származó összegzett kvadratikus hiba minden hullámhosszon 10%-nál kisebb értéknek adódott.

A vizsgált HULIS minta mért értékeiből származtatott MAC adatokat a 13. ábrán, log-log skálán tüntettem fel. Ebben a reprezentációban a MAC értékekre illesztett egyenesek meredekségei az adott hullámhossztartományhoz tartozó AAE értékeket reprezentálják. Az általam meghatározott MAC és a különböző hullámhosszpárokhoz tartozó AAE értékeket a 2. táblázatban foglaltam össze.

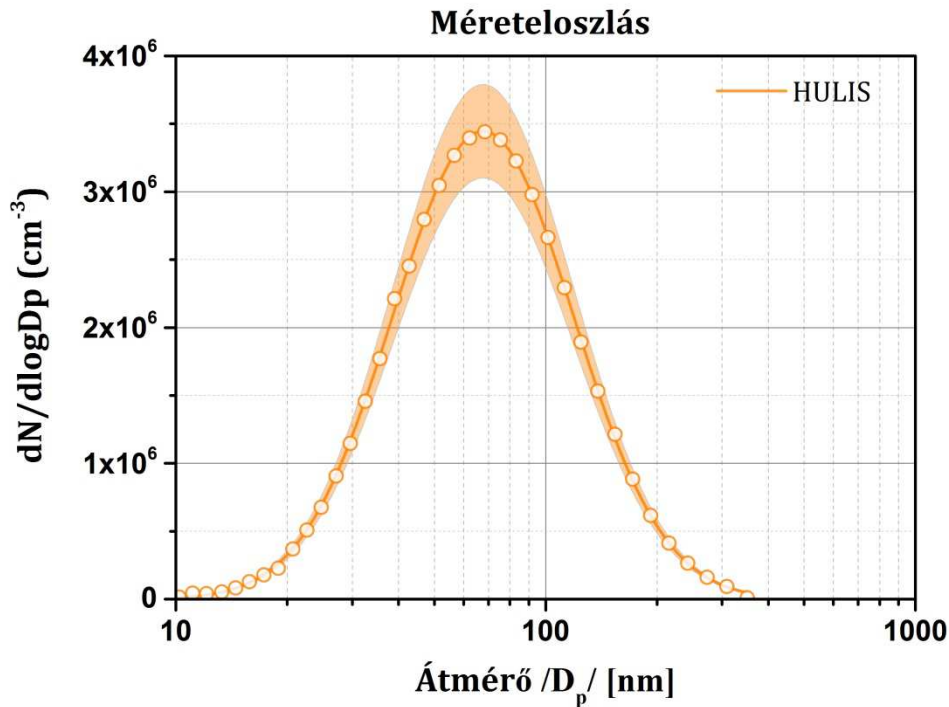


13. ábra. A HULIS fotoakusztikusan mért fajlagos abszorpció együtthatói (MAC) a hullámhossz függvényében (szimbólumok), a mért értékek hibái és a mért értékekre illesztett egyenesek.

		1064 nm	532 nm	355 nm	266 nm
HULIS	MAC (m²/g)	$6,3 \cdot 10^{-3}$ $\pm 4,4 \cdot 10^{-4}$	$2,97 \cdot 10^{-2}$ $\pm 2,67 \cdot 10^{-3}$	0,319 $\pm 0,0351$	4,925 $\pm 0,5418$
	AAE	2,23 ± 0,23	5,87 ± 0,49	9,48 ± 0,76	

2. táblázat. A HULIS fotoakusztikus módszerrel meghatározott fajlagos abszorpció együtthatói (MAC) és a szomszédos hullámhosszakra illesztett Angström exponensek (AAE).

A generált HULIS aeroszol méreteloszlását mutatja a 14. ábra. Az ábrán jól látható, hogy a generált részecskék darabszám-koncentrációja a méret függvényében lognormális eloszlású. A mért méreteloszlásra illesztett lognormális függvény jellemzésére leggyakrabban alkalmazott szám szerinti medián átmérő (CMD) és standard deviáció (GSD) értéke $89,63 \pm 2,13$ nm és $0,56 \pm 0,017$ nm. Az ábrán satírozott területtel jelöltem az egyes méretekhez tartozó relatív hibatarományt is.



14. ábra. A HULIS aeroszol méreteloszlása; a szimbólumok az átmérő-intervallumra vonatkoztatott darabszám koncentráció értékeket, a folytonos görbe a ráillesztett lognormális függvényt, a sávok a mért értékek hibáját jelölik.

A 13. ábra és az 2. táblázat adatai alapján megállapítható, hogy a HULIS az infravörös és a látható tartományban gyakorlatilag elhanyagolható elnyeléssel rendelkezik, melynek nagysága fokozatosan és gyorsuló ütemben nő az ultraibolya tartomány felé, ahol már összemérhetővé válik a légköri aeroszol fő elnyelő komponensének tekintett korom aeroszol (BC) fajlagos abszorpciójával [Cross et al., 2010]. Ennek megfelelően az AAE értéke erős hullámhosszfüggést mutat. Ez az eredmény összhangban van az irodalomban fellelhető folyadékfázisú mérések eredményeivel [Voisin et al., 2012], de aeroszol fázisban most került először kimutatásra. A HULIS éghajlati hatását vizsgáló eddigi tanulmányokban a fenti hullámhosszfüggést nem vették figyelembe. A bemutatott eredmények alapján valószínűsíthető, hogy a hullámhosszfüggés elhanyagolása jelentős hibához vezethet a HULIS éghajlati hatására vonatkozó számolásoknál. A saját mérési eredményem példájánál maradva, merőben eltérő eredményhez jutunk, ha a teljes mérési tartományra illesztett AAE (AAE@1064-266), vagy annak valamely rész-hullámhossztartományára meghatározott értéket (pl. AAE@1064-532) alkalmazzuk a HULIS abszorpció járulékának meghatározásakor.

Előbbi a HULIS fűtő hatásának számottevő felülbecsléshez, utóbbi annak alulértékeléséhez vezet. Mindezek mellett az általam kimutatott és számszerűsített hullámhosszfüggés felveti annak az elvi lehetőségét is, hogy a HULIS aeroszoknak nem csak az AAE értéke, hanem annak hullámhosszfüggése is alkalmazható a kémiai összetétel indikátoraként [Voisin et al., 2012].

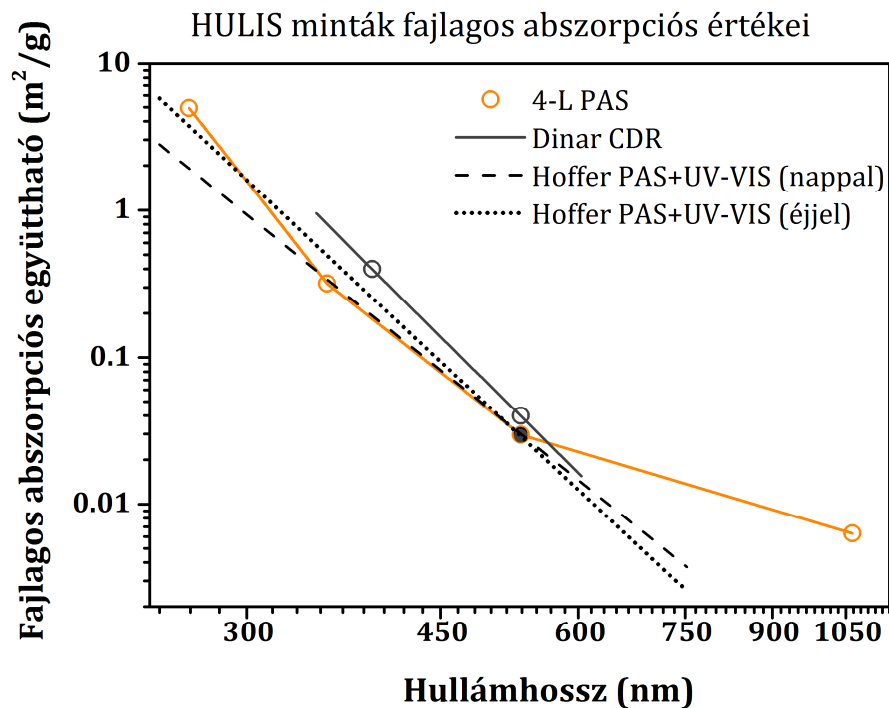
A HULIS minta általam mért fotoakusztikus spektrumának irodalmi adatokkal történő összehasonlítása

A következő részben összehasonlítom az általam vizsgált HULIS minta fotoakusztikusan meghatározott abszorpciós spektrumát két, a szakirodalomban fellelhető és a dolgozat bevezető részében már említett on-line módszeren alapuló vizsgálat eredményeivel. Mivel a HULIS ún. műveletileg definiált aeroszol típus, azaz optikai tulajdonságai az egyéb mikrofizikai sajátosságai mellett (méret és morfológia) az alkalmazott extrakciós protokolltól is függenek, az összehasonlítást azonos extrahálási módszerrel kinyert [Varga et al., 2001] és nagyon hasonló morfológiával és méreteloszlással rendelkező aeroszolon végeztem el. Az összehasonlításhoz az alábbi mérési adatokat használtam:

1. A braziliai Amazonas-medencéből biomassza égési esemény közben gyűjtött nappali, illetve éjszakai mintavételből származó HULIS adatai [Hoffer et al., 2006]. Ebben a vizsgálatban a mintákból izolált HULIS MAC értékét a látható tartományban egy hullámhosszon (532nm), míg a spektrum hullámhosszfüggését az UV-látható tartományban (400nm-700nm) folyadékfázisban UV spektrofotometriával határozták meg.

2. K-pusztán, nyári időszakban gyűjtött HULIS minták adatai [Dinar et al., 2008]. A HULIS hullámhosszfüggő abszorpciós válaszának meghatározására ebben a vizsgálatban két hullámhosszú gerjesztéssel (390nm és 532nm) rendelkező üvegrezonátoros lecsengési spektroszkópiát alkalmaztak. A MAC értékeket pedig a párhuzamosan mért méreteloszlás adatokat is felhasználva a komplex törésmutató képzetes részéből származtatták.

A fenti vizsgálatok során az aeroszol generálás saját méréseimhez hasonlóan folyadékporlasztással történt, ezért a generált részecskék méreteloszlása erős hasonlóságot mutat az általam vizsgált minta 14. ábrán látható méreteloszlásával [Hoffer et al., 2006; Dinar et al., 2008]. Hoffer és mtsai (2006) bizonyították azt is, hogy a fenti porlasztásos módszerrel generált részecskék gömbi alakkal rendelkeznek, így a spektrumban fellépő különbségekért döntő részben a kémiai összetétel tehető felelőssé.



15. ábra. A HULIS különböző on-line vizsgálatok során meghatározott MAC értékei szimbólumokkal jelölve és a hullámhosszfüggésüket leíró illesztett egyenesek; Saját mérés (narancssárga karika és egyenesek), Hoffer és munkatársai, nappali mintavétel (fekete pont és szaggatott vonal) és éjszakai mintavétel (fekete pont és pontozott-vonal), Dinar és munkatársai (fekete karika és folytonos vonal).

A párhuzamba állított minták spektrumainak közös jellemzője, hogy a fényelnyelés mértéke minden esetben meredeken nő a rövidebb hullámhosszak felé (15. ábra). Az egyes hullámhosszakon meghatározott fajlagos abszorpciós együtthatók és a spektrum kvantitatív jellemzésére használt AAE értékek tekintetében azonban már számottevő eltéréseket tapasztaltam.

A K-pusztai HULIS minták esetén az általam vizsgált őszi mintavételből származó HULIS magasabb AAE értékkel rendelkezik, mint a Dinar és mtsai által ugyanezen helyszínről, de nyári időszakban gyűjtött mintákból nyert HULIS aeroszol. A Hoffer és munkatársai által vizsgált minták esetében pedig napszakos eltérést figyelhetünk meg, azaz az éjjeli mintavétel során gyűjtött HULIS mintát magasabb AAE jellemzi, mint a nappali mintát [Hoffer et al., 2006].

A folyadékfázisú spektrofotometriai vizsgálatok már korábban igazolták, hogy a gyűjtött minták abszorpciós spektrumában fellépő különbségek napszakos és szezonális hatásokkal is magyarázhatóak. [Baduel et al., 2010] megállapították, hogy a HULIS minták optikai tulajdonságainak szezonális ingadozása a HULIS képződési mechanizmusainak változásával magyarázható. Nyáron az illékony szerves vegyületekből másodlagos eredetű HULIS keletkezik, mely nagyobb arányban tartalmaz alifás vegyületeket. Ezzel szemben a biomassza égetési folyamatok által befolyásolt téli (és őszi) minták aromásabb karakterűek, így kisebb abszorpciós járulékkal rendelkeznek. Az általam vizsgált őszi minta feltételezett aromásabb jellege lehetséges magyarázatul szolgál az alacsonyabb AAE értékre is.

Mivel az itt bemutatott és online mérésekkel vizsgált HULIS minták karakterisztikus mérete és alakja nagyon hasonló, feltételezhetjük, hogy a spektrális viselkedésben mutatkozó különbségek a források és/vagy képződési mechanizmusok eltéréseivel hozhatók kapcsolatba. A fenti összehasonlítás alapján így felvethető, hogy a folyadékfázisú mérések mellett az aeroszol fázisú (on-line) mérésekből származtatott Angström exponens is a források intenzitásában bekövetkező változások lehetséges indikátorául szolgálhat.

Az amazóniai minták abszorpciós spektrumának hullámhosszfüggését folyadékfázisú spektroszkópiai mérésekből származtatták úgy, hogy nem vették figyelembe a részecskehatást, továbbá a teljes mérési hullámhossztartományra (300-700 nm) határozták meg az Angström exponenst, elhanyagolva annak hullámhosszfüggését. A K-pusztai mintákon két hullámhosszú gerjesztést alkalmazva végzett mérések pedig eleve nem tették lehetővé az AAE értékek hullámhosszfüggésének vizsgálatát. A fenti minták esetében az Angström exponensek hullámhosszfüggésének összehasonlítására ezért nem volt lehetőség.

Az aeroszol- és folyadék fázisú mérési eredmények összehasonlítása

Az előző két alfejezet alapján a HULIS oldat és aeroszol abszorpciós tulajdonságai egyező képet mutatnak a tekintetben, hogy hullámhosszfüggő AAE érték, továbbá hasonló napszakos és szezonális trend jellemzi őket. Arra azonban, hogy az azonos mintákon végzett aeroszol- és folyadékfázisú mérési eredmények milyen mértékben egyeznek meg egymással, még nincs irodalmi adat. Az alábbi fejezetben ezért bemutatom a folyadék és oldat fázisban végzett mérések összehasonlítására irányuló kutatásaim eredményeit. Az anyag folyadék és részecske formájának spektruma közötti összehasonlítás úgy végezhető el, hogy a folyadékfázisú spektrumból is részecskére vonatkoztatott MAC értéket származtatunk. Ez a 2.2.2. fejezetben leírt 3. egyenlet alapján határozható meg. Az egyenletben szereplő tömbi anyagra vonatkozó abszorpciós együttható ($OAC_{tömbi}$) a mért anyag sűrűségének ($\rho[g/l]$) ismeretében az oldott anyag ultraibolya-látható spektrumából az alábbi módon számolható:

$$OAC_{tömbi} = 1000 \cdot \ln(10) \cdot \frac{A(\lambda)}{c \cdot L} \cdot \rho \quad (12)$$

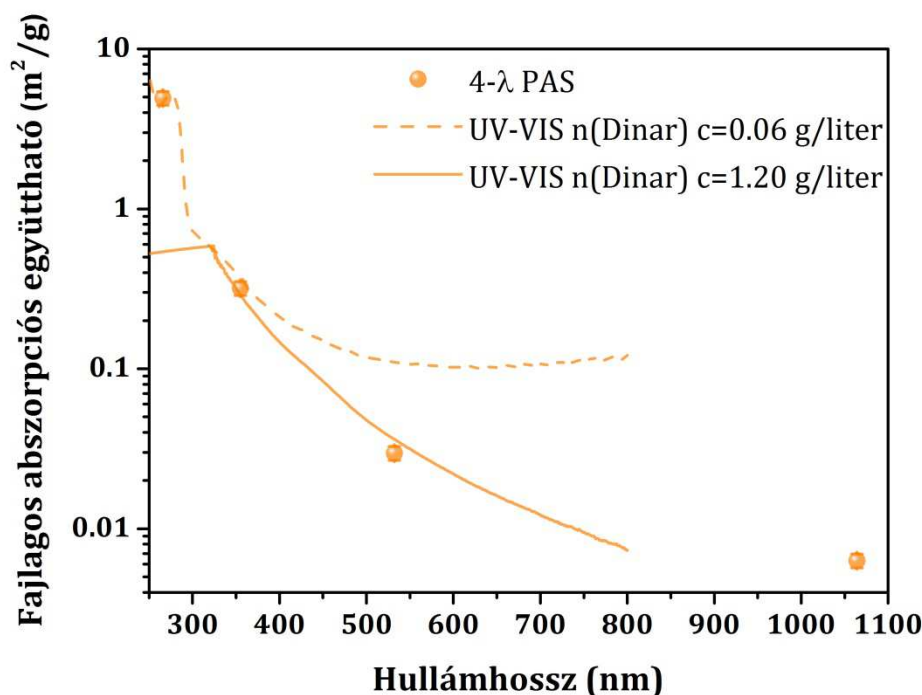
ahol $A(\lambda)$ az oldat adott hullámhosszon mért abszorbanciája, c a minta oldatbeli koncentrációja g/l egységben és L az optikai úthossz [cm].

A felhasznált 3. egyenletben szereplő részecskehatást leíró ξ tag kiszámításához szükség van a komplex törésmutató ismeretére is. A törésmutató képzetes része (k) az abszorpcióval arányos és a folyadékfázisú spektrumból származtatható:

$$k(\lambda) = OAC_{tömbi}(\lambda) \cdot \frac{\lambda}{4\pi} \quad (23)$$

A komplex törésmutató valós részeként a K-pusztai mintára meghatározott irodalmi adatokat használtam fel [Dinar et al., 2008]. Az így meghatározott ξ tag 0.7 körüli és kismértékben hullámhosszfüggőnek adódott.

Az oldat fázisban mért értékekből származtatott és a fotoakusztikusan mért fajlagos abszorpciós értékeket a 16. ábrán tüntettem fel.



16. ábra. A HULIS fotoakusztikusan mért (szimbólummal jelölt) és UV-látható spektrumai (folytonos vonal: töményebb oldat; szaggatott vonal: hígabb oldat).

Az ábrán feltüntetett eredményekből látható, hogy a HULIS mintánál a hígítási sor egyik tagja sem volt alkalmas az MAC értékek származtatására a fotoakusztikus mérőműszer teljes működési hullámhossztartományán. A töményebb oldatok az ultraibolya tartományban telítésbe vitték a spektrofotométert, míg a hígabb oldatok a látható tartományban kimutatási határ alatti abszorbanciát keltettek. Ezért a számításokhoz a hígítási sor két tagját is felhasználtam. Az ultraibolya tartományban a 0,06 g/l, a látható tartományban az 1,2 g/l koncentrációjú oldat biztosította az optimális abszorbancia mérési tartományt.

A 16. ábrán megfigyelhető, hogy a folyadékfázisú mérésekből származtatott, illetve a fotoakusztikus méréssel meghatározott MAC értékek között kiváló egyezést kaptam. Nem csupán a fajlagos abszorpciós együtthatók, de az ezekre illesztett AAE számolt és mért értéke közötti eltérés is 10 % alattinak adódott.

Mindezek alapján megállapítható, hogy a folyadékfázisú UV-látható spektrofotometriával mért optikai tulajdonságok (fajlagos abszorpciós együttható és Angström exponens) kiterjeszthetőek részecskékre abban az esetben, ha a részecskék

alakja gömbbel közelíthető és méretük kicsi a besugárzás hullámhosszához viszonyítva (kis részecske közelítés).

Az előbbi két kitétel az általam vizsgált HULIS aeroszolra teljesül. Léggöri viszonyok között a HULIS részecskék mérete azonban meghaladhatja a mesterségesen generált részecskék méretét. A HULIS nagy kötődési affinitása a szilárd felületekhez ráadásul valószínűsíti, hogy a légkörben nem homogén részecskeként, hanem más komponensekkel külső vagy belső keveredésű aeroszolt képezve van jelen. Ezenfelül a HULIS higroszkopikus tulajdonságának következtében a páratartalom hatására változik a részecskék mérete, vízburok alakulhat ki a részecske körül. A méret, a keveredés és víztartalom optikai jellemzőkre gyakorolt hatásának számszerűsítéséhez további laboratóriumi vizsgálatok szükségesek, amelyben a fenti hatások kontrollált körülmények között modellezhetők.

4.1.2.4. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

II. Terepi körülmények között ősszel gyűjtött filteres mintáról izolált légköri humuszszerű anyag (HULIS) aeroszol fázisú, laboratóriumi vizsgálata során megállapítottam, hogy a HULIS a látható tartományban gyakorlatilag elhanyagolható ($2,97 \cdot 10^{-2} \pm 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$ @532 nm), de a rövidebb hullámhosszak felé folytonosan növekvő fajlagos abszorpcióval (MAC) rendelkezik. A HULIS MAC értéke az UV tartományban már összemérhető ($4,925 \pm 0,5418 \text{ m}^2/\text{g}$ @266 nm) a légköri aeroszol fő elnyelő komponensének, a korom aeroszol (BC) fajlagos abszorpciójával. Kimutattam továbbá a HULIS AAE értékének hullámhosszfüggését. A HULIS minta AAE értékei az 1064-532nm, az 532-355nm, valamint a 355-266nm hullámhossztartományon rendre a következők voltak: $2,23 \pm 0,23$, $5,87 \pm 0,49$, $9,48 \pm 0,76$. Ez az eredmény összhangban van az irodalomban fellelhető folyadékfázisú mérések eredményeivel, de aeroszol fázisban elsőként mutattam ki.

Saját mérésem eredményét azonos helyszínen, nyáron gyűjtött HULIS minta in-situ vizsgálati módszerrel meghatározott eredményével összehasonlítva arra a következtetésre jutottam, hogy a HULIS aeroszol fázisban mért spektruma (a folyadék fázisú spektrumhoz hasonlóan) a források és/vagy képződési mechanizmusok indikátora lehet. Az aeroszol fázisú fotoakusztikus méréseim eredményét az UV-látható spektrofotometriai mérések eredményeivel összehasonlítva kísérleti úton alátámasztottam, hogy a HULIS folyadék fázisban mért optikai tulajdonságai (MAC és AAE) kiterjeszthetők részecskékre abban az esetben, ha a részecskék alakja gömbbel közelíthető és mérete kicsi a besugárzás hullámhosszához viszonyítva.

4.1.3. Ásványi por összetevők

4.1.3.1. A vizsgált minták

Kísérleteim során a talajeredetű por leggyakoribb összetevőinek vizsgálatára szorítkoztam, melyeket [Claquin et al., 1998] globális adatbázisa alapján választottam ki. Az általam vizsgált mintákat az SZTE Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszéke bocsátotta rendelkezésemre. A vizsgált minták nagy tisztasággal rendelkeztek, szennyező összetevőket nem, vagy a vizsgálat szempontjából elhanyagolható mértékben tartalmaztak. A minták lelőhelyét, ásványi és kémiai összetételét a 3. táblázatban foglaltam össze.

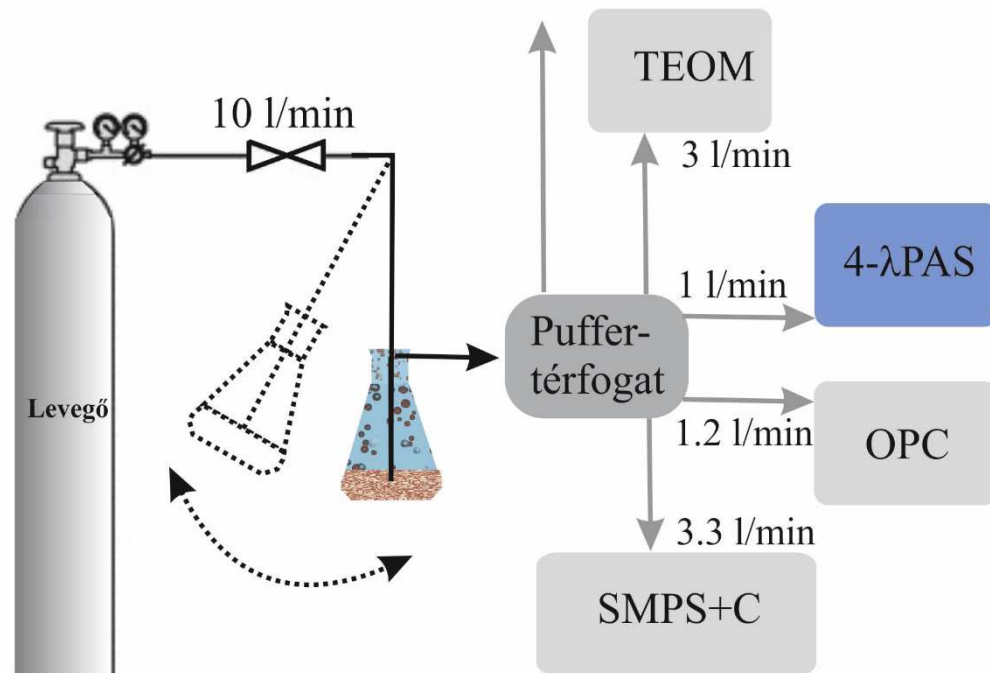
Vizsgált minta	Illit	Kaolin	Bentonit	Kvarc	Hematit	Rutil	Mészkő
Lelőhely	Füzérradvány Magyarország	Zettlitz Németország	Mád Magyarország	-	Reanal Private Ltd. Magyarország	Bayer AG	Pilis Magyarország
Ásványi összetétel	illit mont. 75, kvarc 5, kaolinit 14, földpát 1	kaolinit 90%, csillám, kvarc 4% nyomokban	mont. 86, kvarc 3, földpát 5%	kvarc 99%	Hematit >95%	98% rutil	CaCO ₃
Kémiai összetétel	SiO ₂ 47.5, Al ₂ O ₃ 29.0, Fe ₂ O ₃ 1.2, CaO 1.8, MgO 3.0, K ₂ O 6.8, Na ₂ O 1.1, szárítási veszteség 8.5, total 98.9%	MgO 0.27, CaO 0.29, SiO ₂ 46.9, Al ₂ O ₃ 37.4, Fe ₂ O ₃ 0.65, K ₂ O 0.84, Na ₂ O 0.44, TiO ₂ 0.18, H ₂ O 12.95, total 99.92%	SiO ₂ 63.8, Al ₂ O ₃ 16.0, Fe ₂ O ₃ 5.0, CaO 2.4, MgO 1.2, K ₂ O 0.8, Na ₂ O 1.1, TiO ₂ 0.6, szárítási veszteség 8.9, total 99.8%	SiO ₂ > 99%	Fe ₂ O ₃ >95%	98% TiO ₂	-

3. táblázat. A vizsgált porminták lelőhelye, ásványi és kémiai összetétele.

A vizsgált ásványi porokat a mérések lebonyolítása előtt 24 óráig szilika géllal töltött szárító edényben tároltam, így biztosítva a környezeti tényezők, elsősorban a vízfelvétel optikai abszorpciót befolyásoló hatásának kizárását [Attwood és Greenslade, 2011].

4.1.3.2. A mérési elrendezés

Az ásványi porok aeroszol fázisú vizsgálatát a 17. ábrán látható mérési elrendezésben valósítottam meg. Ebben a kísérleti elrendezésben a vizsgált ásványi por visszadiszpergálását a szintetikus levegővel hajtott és automatikusan rázatott felporzó egység biztosította. A befújt levegő 10 liter/perc térfogatáramát elektromosan vezérelhető térfogatáram szabályozó egység (MFC-Tylan 2900FC) segítségével állítottam be. Az így generált részecskehalmazt egy $\sim 4,5\text{dm}^3$ űrtartalmú keverőedénybe vezettem. A mérőműszerek egyidejű mintavétele ebből a keverőedényből valósult meg. A puffer térfogathoz csatlakoztatott kivezető ág biztosította, hogy a gázkezelő rendszer végig légköri nyomáson legyen. A mérések során a relatív páratartalmat, hőmérsékletet és nyomást folyamatosan mértem. A méréseket minden esetben szobahőmérsékleten és légköri nyomáson végeztem. A RH minden minta esetén 30% alatti értéket vett fel.



17. ábra. Az ásványi porok aeroszol-fázisú vizsgálata során alkalmazott mérési elrendezés.

A fenti elrendezésben az optikai abszorpció, a tömegkoncentráció és a méreteloszlás mérése párhuzamosan valósult meg.

A fotoakusztikus mintavétel során mindegyik mintánál azonos mérési protokollt alkalmaztam. A mérési protokoll egymás után 8, egyenként 15 perces mérési ciklusból állt.

Egy mérési ciklus során egy 10 perces mintavételi és 5 perces háttérmérési szakasz váltotta egymást. A minták adott hullámhosszon mért optikai abszorpciós együtthatóját az adott mérési ciklusból számított, háttérkorrigált fotoakusztikus jelek átlagából határoztam meg.

A visszadiszpergált részecskék méreteloszlásának meghatározását az 2.4.3 fejezetben részletesen ismertetett elektromos mozgékonyaságon (SMPS+C) és optikai elven (OPC) működő méreteloszlás-mérő műszerekkel végeztem. A két műszer mért adatai között, azok átfedő mérettartományában (250nm-1000nm) a mérőműszerek hibahatárán belüli eltéréseket tapasztaltam. Az ebben a tartományban mért darabszám- koncentráció értékeket a két mért adat átlagának vettem.

Visszadiszpergált porok mérése esetén a mérések megbízhatóságát a mérőműszerek kvadratikus hibája helyett elsősorban a visszadiszpergálás során fellépő koncentrációingadozás befolyásolja. Az általam alkalmazott száraz felporzásos generálási módszer sajátosságaként fellépő koncentráció-ingadozás miatt a fotoakusztikus jel ingadozásának mértéke a vizsgált mintától és a gerjesztési hullámhossztól függően 15% és 22% közé esett. A fotoakusztikus mérés hibájaként tehát nem a mérőműszer hibáját, hanem a fenti jelingadozás mértékét vettem figyelembe. A hibaterjedés számolása során értékét az egyszerűség kedvéért a továbbiakban 20%-nak vettem.

A visszadiszpergált ásványi por részecskék morfológiai analízisét a filteren gyűjtött minták pásztázó elektronmikroszkópos vizsgálatával végeztem.

4.1.3.3. Adatfeldolgozás és modellszámítások

A visszadiszpergált ásványi porok vizsgálatánál kiemelt jelentőségű probléma a jellemzően széles mérettartomány és az eltérő térfogatáram igényű mérőműszerek egyidejű mintavételekor fellépő részecskeveszteségek korrekciója. Az ásványi porok esetén a klíamodellek bemeneti paramétere a komplex törésmutató, ezért a mért adatok alapján a komplex törésmutató képzetes részét is meghatároztam.

Az általam származtatott értékeket párhuzamba állítottam az ásványi porok sugárzási kényszerének számolásánál leggyakrabban alkalmazott irodalmi adatokkal. Az alábbi alfejezetekben ismertetem az általam alkalmazott részecskevesztesség korrekciós eljárást, illetve bemutatom a törésmutató származtatás és az irodalmi adatokkal történő összehasonlítás során használt Mie- elméleten alapuló modellszámításokat.

A részecskevesztések figyelembevétele

Míg az égetésből származó BC és BrC részecskék jellemző mérete legfeljebb néhány száz nm, addig a talajeredetű ásványi por aeroszolok karakterisztikus átmérője szélesebb mérettartományt ölel fel és lényegesen nagyobb arányban tartalmaz um-es vagy annál nagyobb átmérőjű részecskéket. A gázkezelő rendszer különböző pontjain elhelyezett és eltérő térfogatáramú mérőműszerek egyidejű mintavételezése során a um-es vagy um fölötti mérettartományba eső részecskék a méretükkel növvő valószínűséggel ülepednek ki és eltérő részecskevesztések mellett érik el a különböző mérőműszerek mintaterét. A mérési eredmények értelmezésekor a fenti veszteségeket figyelembe kellett venni. A fotoakusztikus kamrák központi akusztikus rezonátorába jutó részecskék valós koncentrációját, méreteloszlását az SMPS és az OPC méreteloszlás adatainak korrekciójával határoztam meg. Az adatok korrigálásához a Max Planck Institute (Mainz) által kifejlesztett részecskevesztesség modellező programot [Von der Weiden et al., 2009] használtam. A program alkalmazásával meghatároztam a mérési elrendezés különböző - az aeroszol generálás helyétől az egyes mérőműszerekig terjedő - szakaszainak méretátviteli függvényeit. Az alkalmazott modell figyelembe veszi a veszteséget okozó fizikai folyamatok nagy részét (diffúziós-, gravitációs-, tehetetlenségi-, turbulens ülepedés, stb), és a mérőrendszer geometriájának (csőhossz, -átmérő, kanyarulatok) és az áramlási sebességnek függvényében határozza meg a méretátviteli függvényt.

A fajlagos abszorpció együtthatók (MAC) meghatározásához a fotoakusztikusan mért OAC mennyiségeket a részecskevesztességgel korrigált tömegkoncentráció adatokkal normáltam (24. egyenlet).

A tömegkoncentráció adatoknál a részecskeveszteség figyelembevétele úgy történt, hogy a TEOM mérőműszerrel mért koncentrációt (m_{TEOM}) megszoroztam a részecskeveszteséggel korrigált méreteloszlásból $[\int_0^\infty D_p^3 n_N dD_p]_{korrr}$, illetve a mért méreteloszlásból számolt térfogat koncentrációk $[\int_0^\infty D_p^3 n_N dD_p]_{mért}$ arányával.

$$MAC = \frac{OAC}{m_{TEOM}} \frac{[\int_0^\infty D_p^3 n_N dD_p]_{mért}}{[\int_0^\infty D_p^3 n_N dD_p]_{korrr}} \quad (24)$$

A származtatott MAC értékek hibáját az OAC értékek koncentrációingadozást is magában foglaló bizonytalansága és tömegkoncentráció mérés hibája alapján határoztam meg. A négyzetes kumulált hiba így 21% körüli értéknek adódott.

A komplex törésmutató képzetes részének származtatása

A Földet érő napsugárzás hullámhossztartományában a mikron vagy annál nagyobb méretű ásványi por részecskék MAC értéke méretfüggővé válik, melynek következtében ez a mennyiség nem tekinthető anyagi jellemzőnek. Többek közt ezzel magyarázható, hogy a klímamodellek a por sugárzási kényszerének számításához a MAC értékek helyett a komplex törésmutató adatokat használják. A komplex törésmutató abszorpcióval szoros kapcsolatban lévő képzetes részét a mért adatokból ún. inverz Mie algoritmust alkalmazva határoztam meg [Guyon et al., 2003; Hoffer et al., 2006]. Az iterációs eljárás menete röviden a következő: a Mie-kód először az irodalmi valós törésmutató, az általam megadott kiindulási képzetes törésmutató, továbbá a részecskeveszteséggel korrigált méreteloszlás adatok alapján meghatározza az optikai abszorpciót. Az iterációs algoritmus a számolt értéket összehasonlítja a mért adattal, majd megnöveli a képzetes törésmutató értékét és újra elvégzi a számolást. Ezt mindaddig ismétli, míg a mért és modellezett érték közötti eltérés kisebb nem lesz 0,5%-nál.

A származtatott k hibáját a korrigált méreteloszlás adatok 15 %-os, továbbá a mért OAC bizonytalanságai alapján határoztam meg. Ebben a számolási algoritmusban méreteloszlás 15%-os hibája lineárisan konvertálódik a származtatott képzetes törésmutató hibájává. A k kvadratikus hibája a számolásaim során így 25%-körüli értéknek adódott.

Az optikai abszorpció származtatása az irodalmi törésmutató adatokból

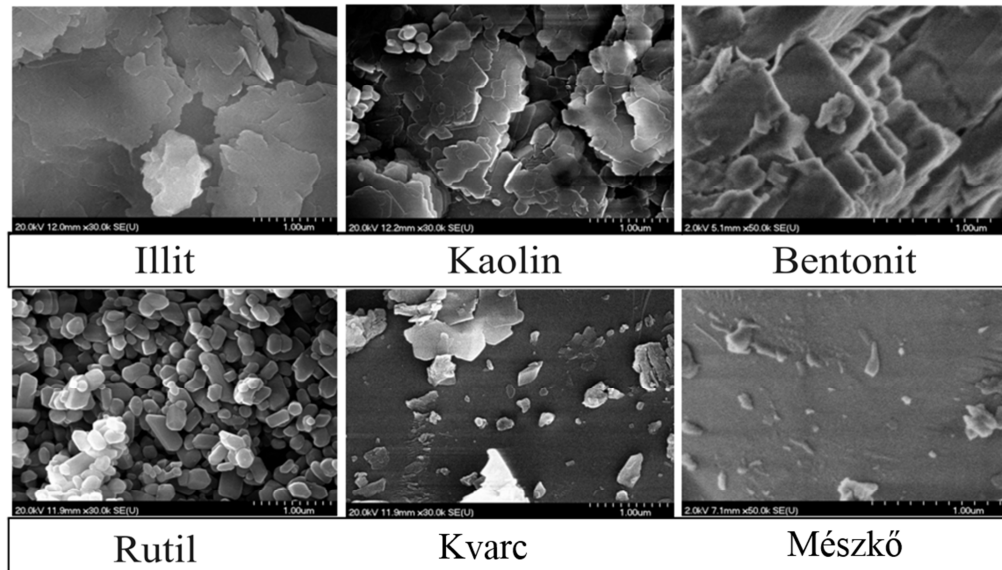
A mért és az irodalmi adatok összehasonlítását az optikai abszorpciós együtthatókon végeztem el. Ennek érdekében az irodalmi törésmutató adatokból OAC értékeket származtattam a részecskeveszteséggel korrigált méreteloszlás adatok felhasználásával a Mie-elmélet alapján. A Mie-elmélet a leggyakrabban alkalmazott metódus az ásványi por részecskék optikai tulajdonságainak modellezésére [Conant et al., 2003; DeSouza-Machado et al., 2006; Moffet és Prather, 2005; Wang et al., 2002].

A modellezés során felhasznált összefüggéseket a 2.2.2. fejezetben foglaltam össze. A Mie-modell bemenő paraméterei a részecskék méreteloszlása és a komplex törésmutatója (m). A modellt a mért és részecskeveszteséggel korrigált méreteloszlás adatokra is lefuttattam. A számolást az alábbi irodalmi komplex törésmutató adatok alapján végeztem:

- A bentonitnál annak fő összetevőjére, a montmorillonitra vonatkozó m adatsort használtam, melyet Arakawa és mtsai vékonyréteg minták transzmissziós vizsgálatából származtattak [Arakawa et al., 1997].
- A kaolinnál két adatsor állt rendelkezésemre: Arakawa és mtsai az előzőekben leírt módszerrel meghatározott adatai [Arakawa et al., 1997], továbbá Egan és Hilgeman vékonyréteg minta diffúz szórásának méréséből származó m értékei [Egan és Hilgeman, 1979].
- Az illit törésmutató Egan és Hilgeman-tól származik [Egan és Hilgeman, 1979], akik reflexió és diffúz transzmisszió mérését végezték el préselt tablettán és vékonyrétegen.
- A rutilnál a SOPRA N&K adatbázisból [<http://www.sopra-sa.com/more/database.asp>] két m adatsort használtam fel, mindkettőt vékonyréteg minták ellipszometriás vizsgálata alapján határozták meg.
- A hematitnál Querry és mtsai [Querry et al., 1985] diffúz reflexió mérését végezték el tömbi anyagon. A minta anizotrópiáját az extraordinárius és ordinárius sugarak terjedésére vonatkozó törésmutató adatok súlyozott átlagolásával vettem figyelembe [Mogili et al., 2007].
- A mészkő és kvarc esetén nem találtam az általunk vizsgált hullámhossztartományra vonatkozó képzetes törésmutató adatot.

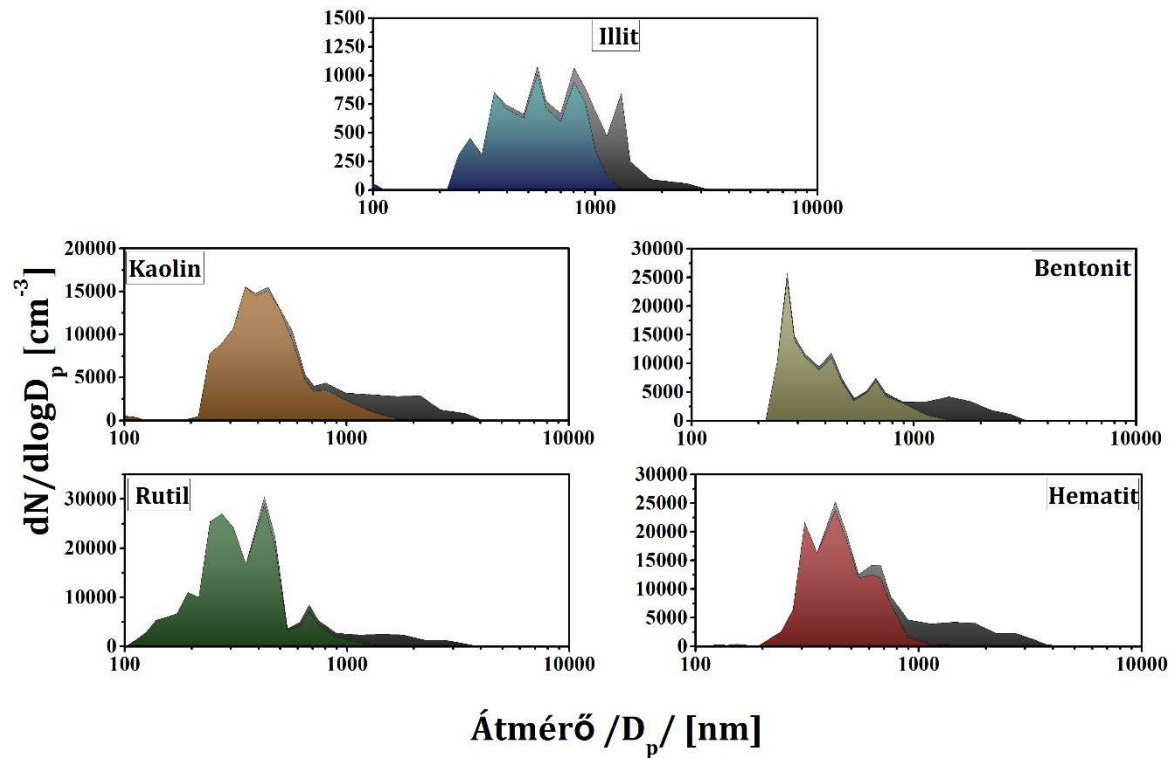
4.1.3.4. A mérés és modellezés eredményei

A vizsgált pormintákról pásztázó elektronmikroszkóppal készített felvételek a 18. ábrán láthatóak. Ezek a szakirodalomban fellelhető képekkel [Bohor és Hughes, 1971; Dong et al, 2014] jó egyezést mutatnak. A részecskék meglehetősen változatos alakokkal jellemezhetőek, kivétel ez alól a rutil, amely szabályos és kompakt alakokkal rendelkezik.



18. ábra. A vizsgált porminták SEM felvételei.

A 19. ábrán a vizsgált minták méreteloszlás adatait ábrázoltam. A teljes görbe alatti területek az SMPS és OPC mérőműszerek által mért részecskék számát, míg a színes részterületek a mért adatok részecskevesztéssel korrigált értékeit reprezentálják. Előbbiek a puffer térfogathoz kilépő, az utóbbiak a fotoakusztikus kamrába feltételezhetően bejutó aeroszolt jellemzik. Annak ellenére, hogy a mérőműszereket a puffer térfogathoz lehető legközelebb helyeztem el és a gázkezelő csövek hosszának és a kanyarulatok számának minimalizálására törekedtem, a fenti ábrán jól látható, hogy a puffer térfogathoz kilépő, illetve a fotoakusztikus kamrába jutó részecske halmaz méreteloszlása között jelentős különbség van különösen az 1 μm feletti mérettartományban. A korrigált méreteloszlás adatokból az is kiolvasható, hogy az 1,2 μm alatti átmérővel rendelkező részecskék zöme már eléri a detektort.



19. ábra. A mért méreteloszlás (teljes görbe alatti terület) és a mért adatokból a 4 λ -PAS méretátviteli karakterisztikája alapján származtatott méreteloszlás (a színes részterület).

A mérőműszer működési hullámhosszain fotoakusztikusan mért OAC értékekből a fentebb leírt módon meghatározott MAC adatokat a 4. táblázatban tüntettem fel. Az adatokból jól látható, hogy a porminták közül a hematit és rutil rendelkeznek a legmagasabb MAC értékekkel az ultraibolya és látható hullámhosszakon. Összehasonlítva azonban a széntartalmú aeroszolok hasonló adataival, megállapítható, hogy még ezen ásványi összetevők fajlagos abszorpciós együtthatói is elmaradnak a BC részecskék tipikus MAC értékeitől ($7,5 \pm 1,2 \text{ m}^2/\text{g}@550 \text{ nm}$ [Bond és Bergstorm, 2006], $10 \pm 3,5 \text{ m}^2/\text{g}@405 \text{ nm}$ [Cross et al, 2010]). A BrC részecskék MAC értékeivel ($0,5\text{-}1,2 \text{ m}^2/\text{g}@404 \text{ nm}$ [Lack et al., 2012]) azonban már összemérhetőek. A MAC értékek tekintetében az oxidokat az agyagásvány összetevők (illit, kaolin, bentonit) követik a sorban, míg a leggyengébb elnyeléssel a kvarc és a mészkő jellemezhető. Ez utóbbi összetevők MAC értékei nagyságrendekkel kisebbek az aeroszol széntartalmú összetevőinél (BC, BrC).

Vizsgált minta	MAC [m ² /g]			
	λ_1 266 nm	λ_2 355 nm	λ_3 532 nm	λ_4 1064 nm
Illit	$1.0 \times 10^{-1} \pm 2 \times 10^{-2}$	$1.9 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-3}$	$5.1 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-4}$	$2.5 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-4}$
Kaolin	$4.8 \times 10^{-1} \pm 7 \times 10^{-2}$	$2.3 \times 10^{-1} \pm 3 \times 10^{-2}$	$2.1 \times 10^{-2} \pm 3 \times 10^{-3}$	$8.8 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$
Bentonit	$3.1 \times 10^{-1} \pm 6 \times 10^{-2}$	$5.8 \times 10^{-2} \pm 1 \times 10^{-2}$	$5.2 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$4.6 \times 10^{-3} \pm 9 \times 10^{-4}$
Hematit	$5.3 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-1}$	$5.7 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-1}$	$5.4 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-1}$	$3.4 \times 10^{-2} \pm 8 \times 10^{-3}$
Rutil	$3.5 \times 10^{-1} \pm 5 \times 10^{-2}$	$7.1 \times 10^{-1} \pm 1 \times 10^{-1}$	$2.2 \times 10^{-3} \pm 3 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-3} \pm 2 \times 10^{-4}$
Kvarc	$1.0 \times 10^{-2} \pm 2 \times 10^{-3}$	$5.8 \times 10^{-3} \pm 1 \times 10^{-3}$	$2.3 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-3} \pm 4 \times 10^{-4}$
Mészke	$5.3 \times 10^{-3} \pm 5 \times 10^{-4}$	$6 \times 10^{-3} \pm 7 \times 10^{-4}$	$5.5 \times 10^{-4} \pm 1 \times 10^{-4}$	$3.8 \times 10^{-4} \pm 4 \times 10^{-5}$

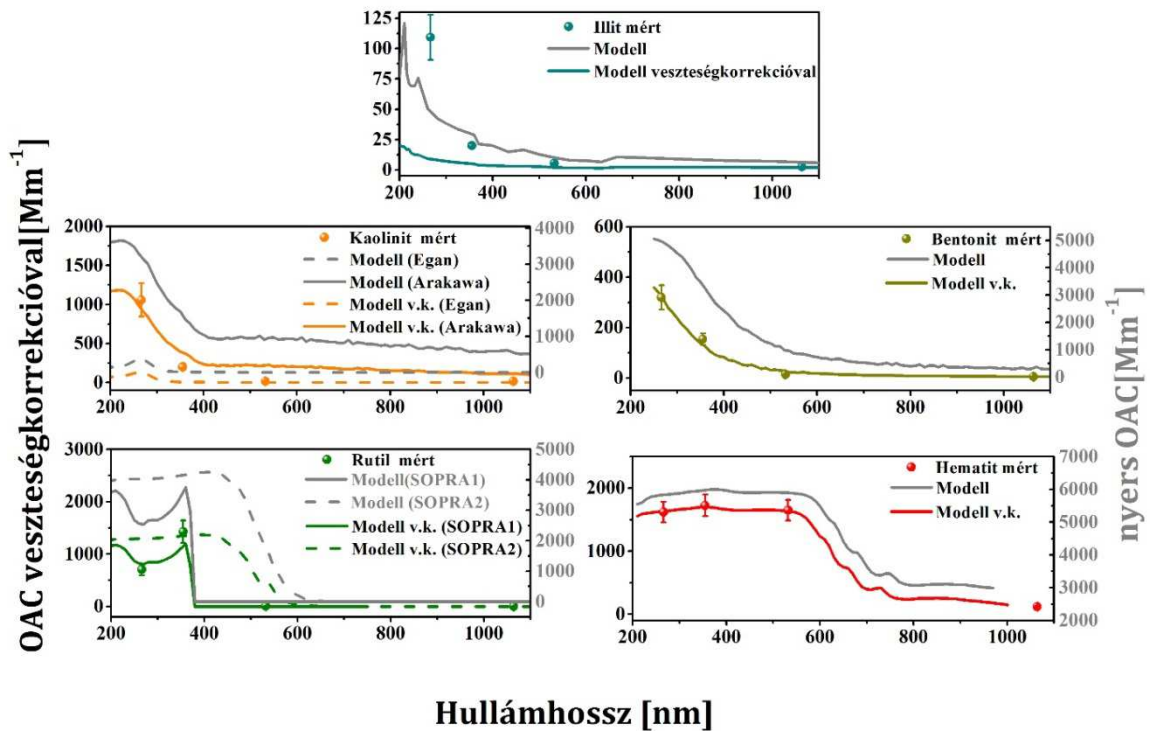
4. táblázat. A vizsgált minták fajlagos abszorpciók együtthatói.

A fotoakusztikus mérőrendszer hullámhosszaira meghatározott k értékeket az 5. táblázatban foglaltam össze. A táblázat tartalmazza az irodalmi komplex törésmutató értékeket is. A származtatott és irodalmi adatok közötti különbségek a bentonit, hematit és rutil esetén mérés és számolás együttes hibahatárán belül maradtak, míg a többi esetben szignifikáns eltérést mutattak.

Vizsgált minta		λ_1		λ_2		λ_3		λ_4	
		266 nm		355 nm		532 nm		1064 nm	
		n	k	n	k	n	k	n	k
Illit	irodalmi é. ¹	1,42	2,0x10 ⁻³	1,41	1,5x10 ⁻³	1,41	8,3x10 ⁻⁴	1,39	1,2x10 ⁻³
	származtatott		1,1x10 ⁻²		1,7x10 ⁻³		7,0x10 ⁻⁴		8x10 ⁻⁴
Kaolin	irodalmi é. ²	1,67	4,0x10 ⁻²	1,61	9,1x10 ⁻³	1,57	6,3x10 ⁻³	1,56	5,9x10 ⁻³
	származtatott		4,2x10 ⁻²		6,2x10 ⁻³		7,0x10 ⁻⁴		9,0x10 ⁻⁴
Bentonit	irodalmi é. ²	1,64	3,2x10 ⁻²	1,58	2,4x10 ⁻²	1,54	2,4x10 ⁻³	1,52	1,1x10 ⁻³
	származtatott		3,1x10 ⁻²		2,5x10 ⁻²		2,0x10 ⁻³		1,3x10 ⁻³
Hematit	irodalmi é. ³	1,94	1,25x10 ⁰	2,37	1,07x10 ⁰	3,14	5,5x10 ⁻¹	2,69	2,0x10 ⁻²
	származtatott		1,26x10 ⁰		1,1x10 ⁰		5,5x10 ⁻¹		2,4x10 ⁻²
Rutil	irodalmi é. ⁴	2,31	1,2x10 ⁰	3,17	8,4x10 ⁻¹	3,05	0	2,74	0
	származtatott		1,1x10 ⁰		1,0x10 ⁻¹		1,2x10 ⁻⁴		1,6x10 ⁻⁴
Kvarc	irodalmi é. ⁵	1,60		1,57		1,55		1,54	
	származtatott		6,5x10 ⁻³		4,1x10 ⁻³		2,3x10 ⁻³		3,1x10 ⁻³
Mészke	irodalmi é. ⁵	1,68		1,63		1,61		1,59	
	származtatott		3,0x10 ⁻³		2,6x10 ⁻³		4,8x10 ⁻⁴		6,0x10 ⁻⁴

5. táblázat. A vizsgált minták képzetes törésmutatói (k). Az általam származtatott értékek mellett a komplex törésmutató irodalmi értékeit is feltüntettem. Ennek képzetes részét összehasonlítás céljából mutatom be, míg valós részét (n) felhasználtam a képzetes rész számításánál. A felhasznált komplex törésmutató irodalmi értékek az alábbi szerzőktől származnak:¹Egan and Hilgeman (1979), ²Arakawa et al. (1997), ³Querry et al. (1985), ⁴Sopra 2, ⁵Ghosh (1999).

Az összehasonlítás alapját képező irodalmi adatoknak az általam alkalmazott mérési környezetre adaptált értékeit és a fotoakusztikusan mért értékeket a 20. ábrán tüntettem fel. Az ábrán megfigyelhető, hogy a részecskeveszteség figyelembevételével számolt OAC értékek (színes görbék) mind az egyes hullámhosszakon felvett érték, mind pedig a hullámhosszfüggés jellege tekintetében különböznek a mért adatok alapján modellezett spektrumoktól (szürke görbék). Összességében kijelenthető, hogy a részecskeveszteség figyelembevétele az abszorpciós spektrumot jelentősen módosítja és csökkenti a korrigált spektrumok és a mért értékek közötti különbségeket.



20. ábra. A vizsgált porminták mért és modellezett abszorpciós együtthatói; a szimbólumok a mért OAC értékeket reprezentálják, a szürke görbék a nyers méreteloszlás adatok alapján, a színes görbék a veszteséggel korrigált méreteloszlás adatok alapján számolt értékeket jelölik. A kaolin és rutil esetén szaggatott vonallal jelöltem a második rendelkezésre álló irodalmi törésmutató adatsor alapján számolt értékeket.

Az irodalmi értékeket a szerzők tömbi vagy vékonyréteg mintákon eltérő minta-előkészítési műveleteket alkalmazva, közvetett mérési módszerekkel határozták meg. Ezzel szemben a saját méréseimet közvetlen mérési módszerrel és aeroszol fázisban végeztem standard minta-előkészítési és mérési feltételek mellett. Mivel az irodalmi adatok esetén nem minden esetben rendelkeztem elegendő információval a minták származását és előkészítését illetően, jelen összehasonlítással célom nem a Mie-modell, vagy a felhasznált irodalmi törésmutató adatok validálása volt. Az összehasonlítással arra szerettem volna felhívni a figyelmet, hogy az eltérő minta-előkészítés és a különböző indirekt mérési módszerek alkalmazása milyen eltéréseket eredményez a származtatott irodalmi törésmutató adatok között. A saját fotoakusztikus méréseim eredményeit viszonyításképpen tüntettem fel.

A spektrumok összehasonlítása alapján megállapítható, hogy a mért és modellezett OAC értékek egy nagyságrenden belüli egyezést mutatnak. Az eltérő mintaelőkészítés és méréstechnikai különbségek miatt szigorú hasonlóságot nem várunk az adatok között, a bentonit és a hematit minták esetében az egyezés kiválónak mondható. A kaolinit mintánál két különböző forrásból származó irodalmi törésmutató adatot használtam a modellszámításoknál, ezekre a továbbiakban Arakawa, illetve Egan adatsorként hivatkozom. A két adatsor alapján meglehetősen eltérő spektrumokat kaptam és egyik sem eredményezett jó egyezést a mért értékekkel a teljes hullámhossztartományon. Arakawa és mtsai (1997) saját publikációjukban azzal magyarázzák a két adatsor között az ultraibolya tartományban mutatkozó eltérést, hogy az Egan által használt mérődetektor 400 nm alatt nem rendelkezett megfelelő fotonszámlálási hatékonysággal. Ezt alátámasztani látszik, hogy az ultraibolya tartományban sokkal jobb egyezést kaptunk az Arakawa adatsorral, mint az Egan által mért törésmutatók alapján. Az Arakawa adatsor megbízhatósága a látható-infravörös tartományban azonban megkérdőjelezhető, mert itt a gerjesztés hullámhossza meghaladja a vizsgált vékonyréteg szélességét, ami a vizsgált rétegen fellépő többszörös fényvisszaverődéshez, ezáltal a törésmutató képzetes részének felülbecsléséhez vezet [Mcneil és French, 2000; Arakawa et al., 1997]. Ez lehet az egyik lehetséges magyarázat arra, hogy a látható és infravörös hullámhosszakon az Arakawa adatsorral túlbecsültük az optikai abszorpciót saját mérési eredményeinkhez képest.

Mivel az illit minták modellezett spektruma a kaolinithez hasonlóan az Egan adatsor alapján került meghatározásra, a detektor nem megfelelő foton számlálási hatékonysága szintén magyarázhatja az eltérést 400 nm alatt. Ennél a mintánál sajnos nem állt rendelkezésemre az Arakawa adatsor, így az előbbi összehasonlítást nem tudtam elvégezni.

A rutil arra szolgál jó példaként, hogy még azonos mérési módszer is erősen eltérő spektrumokat eredményezhet a korábban már említett eltérő mintaeredetnek és -előkészítésnek köszönhetően.

4.1.3.5. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

III. Fotoakusztikus módszerrel meghatároztam a talajeredetű por fő ásványi alkotóinak, úgymint agyagásványok (illit, kaolin és bentonit), oxidok (kvarc, hematit és rutil) és karbonát (mészkő) összetevők fajlagos abszorpciós együtthatóit (MAC). A mért értékekből képzetes törésmutató adatokat származtattam (k). A vizsgált minták elsősorban az ultraibolya tartományban mutatnak abszorpciót. Ebben a tartományban a porminták közül a hematit és rutil rendelkeznek a legmagasabb k értékekkel ($1,26 \pm 0,31$ és $1,1 \pm 0,28$ @266 nm). Összehasonlítva a széntartalmú aeroszolak hasonló adataival, megállapítható, hogy még ezen ásványi összetevők képzetes törésmutatói is elmaradnak a BC-t jellemző értékektől, a BrC részecskék k értékeivel azonban már összemérhetőek. A k értékek tekintetében az oxidokat az agyagásvány összetevők (illit, kaolin, bentonit) követik a sorban ($1,1 \cdot 10^{-2} \pm 2,8 \cdot 10^{-3}$, $4,2 \cdot 10^{-2} \pm 1,05 \cdot 10^{-2}$ és $3,1 \cdot 10^{-2} \pm 7,75 \cdot 10^{-3}$ @266 nm), míg a leggyengébb elnyeléssel a kvarc és a mészkő jellemezhető ($6,5 \cdot 10^{-3} \pm 1,63 \cdot 10^{-3}$ és $3,0 \cdot 10^{-3} \pm 7,5 \cdot 10^{-4}$ @266 nm). Ez utóbbi összetevők k értékei nagyságrendekkel kisebbek az aeroszol széntartalmú összetevőinél (BC, BrC).

A mérésekkel demonstráltam, hogy a fotoakusztikus módszer előnyös mérés technikai sajátosságainak köszönhetően (közvetlen, szórás-érzékeny és nullahátterű mérés technika lévén) sikeresen alkalmazható az alacsony abszorpciós együtthatóval rendelkező ásványi por összetevők abszorpciós sajátosságainak pontos és megbízható aeroszol-fázisú meghatározására. Kísérleti úton bizonyítottam, hogy a részecskevesztés figyelembe vétele növeli a mérési eredmények megbízhatóságát. Az általam meghatározott MAC értékeket irodalmi adatokkal állítottam párhuzamba. Az összehasonlítás alapját az irodalmi adatok általam alkalmazott mérési körülményekre adaptált értékei képezték. Az irodalmi adatok közvetett mérési módszerekkel és tömbi fázisban, eltérő minta előkészítési körülmények, míg a saját adataim aeroszol fázisban közvetlenül és standardizált körülmények között kerültek meghatározásra. Igazoltam, hogy a fotoakusztikus módszer alkalmazható az optikai tulajdonságok tömbi-részecske átmeneteinek vizsgálatára, amennyiben azonos mintán, standardizált minta-előkészítést követően történnek az összehasonlító mérések. Az eredmények hasznosíthatóak a légköri ásványi por globális sugárzási kényszerének modellezésénél.

4.2. Valós idejű mérések terepi körülmények között

4.2.1. A mérési helyszín és az alkalmazott mérőplatform

A terepi méréseket 2011. január 12-26-ig terjedő kéthetes időszakban Szeged belvárosában (46.26°É, 20.14°K) végeztem a Csongrád Megyei Kormányhivatal (a mérés idején Alsó-Tisza-vidéki Környezetvédelmi, Természetvédelmi és Vízügyi Felügyelőség (ATIKÖFE)) mérőállomása közelében (21. ábra).

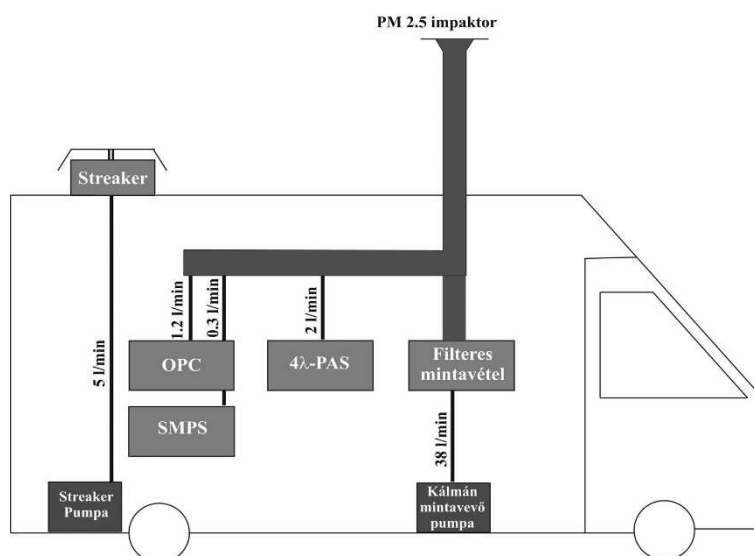


21. ábra. A mérési helyszín.

Szeged 170000 főt számláló lakosságával Magyarország második legnépesebb vidéki városa. A mérések közvetlenül a várost közlekedési szempontból tehermentesítő elkerülő út átadása előtt történtek. Ennek és a román-szerb határ közelségének következményeként a mérés idején a város közlekedését szélsőségesen nagy forgalom jellemezte, melyet az ATIKÖFE forgalomszámlálási adatai is alátámasztanak (a mérőállomás előtt 3000 elhaladó jármű/nap). A meteorológiai adatokat az ATIKÖFE mérőállomása szolgáltatta. A mérés idején a hőmérséklet, a relatív páratartalom és a szélsebesség átlagértéke és szórása rendre $0.9 \pm 1.99^\circ\text{C}$,

85,8±2,5% és 1,75±1 m/s volt. Számottevő csapadék a teljes mérési kampány ideje alatt nem volt.

A valós idejű méréseket a Hilase Kft. tulajdonában álló, állandó hőmérsékletre és páratartalomra szabályozott, erre a célra tervezett professzionális mobil mérőplatformon elhelyezett mérőműszerekkel végeztem. A mérések az ATIKÖFE hivatalos mérőállomásától kb. 300m távolságra történtek. A PM2.5 mintavevőt a mérőbusz tetejére, a földfelszíntől 5 m magasságba szereltük fel. A mérőműszerek mintavétele, továbbá a filteres mintavétel is ezen a leválasztón keresztül valósult meg (22. ábra).



22. ábra. A mérőbusz mérés helyszínén készített fényképe (fent) és sematikus rajza (lent).

A mérési kampány ideje alatt az optikai abszorpciók együttható mérése az 2.3.1. fejezetben leírt 4-λ PAS mérőműszerrel, folyamatos gázáramban, kvázi-folyamatos üzemmódban történt, melynek során 8 perces mintavételi és 2 perces háttérmérési szakaszok váltották egymást. A kiértékelés során a 10 perces teljes mintavételi ciklus háttérkorrigált OAC értékeiből órás átlagokat készítettem.

Az aeroszol számkoncentrációját és méreteloszlását a 2.3.3. fejezetben részletesen ismertetett SMPS és OPC mérőműszerek segítségével vizsgáltam. A valós idejű mérések esetében a fotoakusztikus mintavétellel szinkronizált adatok órás átlagát használtam fel.

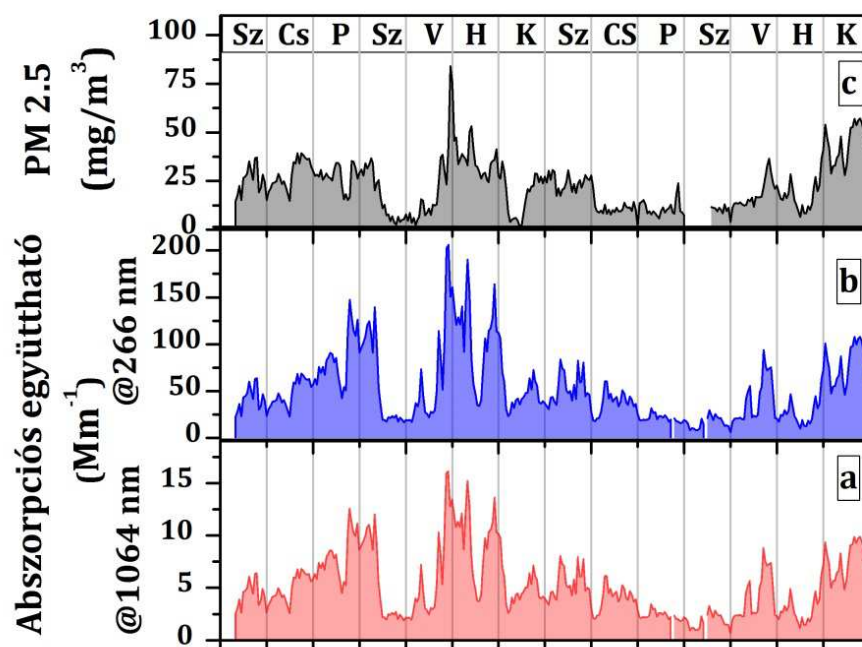
A kémiai analízist kiszolgáló filteres mintavétel 12 órás időfelbontásban történt 2011. január 14-24 között. A filter cserék 6:00 és 18:00 időpontjait előzetes mérésekre alapozva jelöltem ki és a választás szempontja az volt, hogy az egyik mintavételi szakasz a reggeli és esti csúcsforgalmat, a másik az éjjeli és kora hajnali forgalommentes időszakot fedje le. A filteres aeroszol minták teljes szén (TC) és levoglükozán (LG) tartalma került meghatározásra. A fenti anyagok mennyiségi vizsgálatát MTA-PE Levegőkémiai Kutatócsoportjában végezték el. A TC koncentráció meghatározása Analytics Astro 2100 TOC Analyzer készülékkel történt, míg az LG koncentrációt Agilent 5973N típusú tömegspektrométerhez csatolt Agilent 6890N gázkromatográffal vizsgálták. Az alkalmazott módszerek részletes leírása [Utry et al., 2014] cikkében található.

4.2.2. A mért jellemzők időbeli változása, napszakos ingadozása

Az alábbi fejezetben a mért mennyiségek idősorát mutatom be. Először a mért adatokból az egyes források erősségének változását indikáló mennyiségeket származtattam. Végül meghatároztam a származtatott mennyiségek átlagos napi ingadozását.

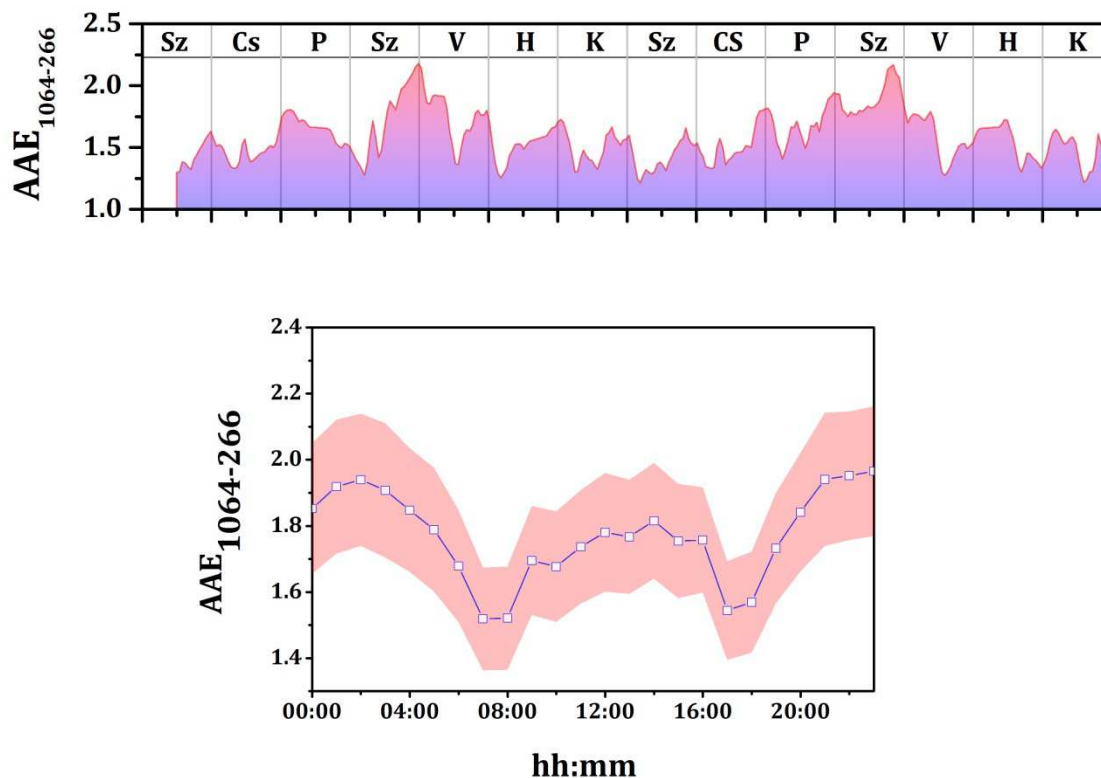
Az optikai tulajdonságok

A 23. ábrán a PM2.5 frakció tömegkoncentrációjának, illetve a 266 nm és 1064 nm hullámhosszakon mért OAC értékeinek idősorát tüntettem fel. A különböző hullámhosszakon mért OAC értékek időbeli változása egymással és a tömegkoncentráció ingadozásaival nagyfokú hasonlóságot mutat. Ez azzal magyarázható, hogy az OAC elsősorban a fényelnyelő aeroszol tömegkoncentrációjától függ, amit az emissziós források időfüggő aktivitása és a meteorológiai tényezők (pl. keveredési réteg vastagsága) egyaránt befolyásolnak. Az egyes hullámhosszakon mért értékek önmagukban nem szolgáltatnak információt a kémiai összetételről, illetve a kibocsátó források relatív erősségéről.



23. ábra. Az aeroszol PM2.5 frakciójának tömegkoncentrációja és az OAC 266 és 1064 nm hullámhosszakon mért értékei az idő függvényében.

A 4- λ PAS működési hullámhosszain mért OAC értékekből Angström exponenst származtattam. A 24. ábrán (fent) a mérőműszer teljes hullámhossztartományára (@1064-266) illesztett AAE érték időbeli változását ábrázoltam.



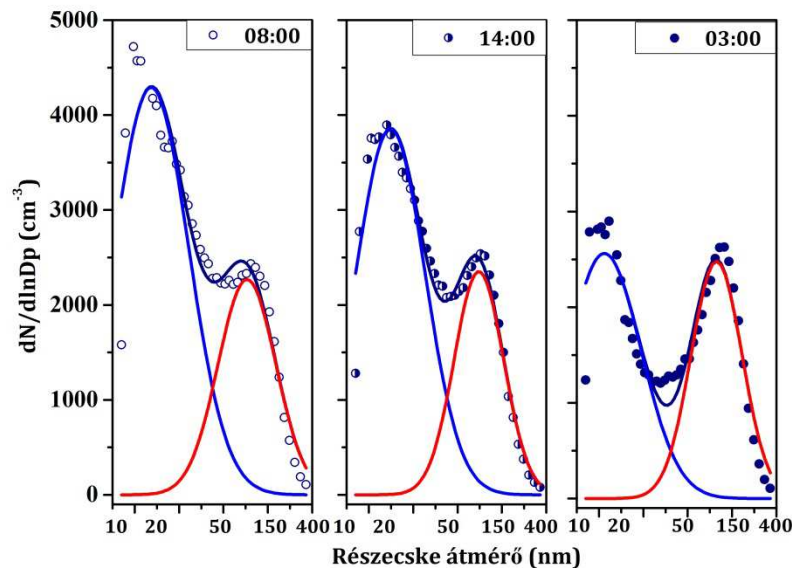
24. ábra. A 4- λ PAS teljes hullámhossztartományára (@1064-266) illesztett AAE érték időszora (fent) és átlagos napi ingadozása (lent.)

A napszakos ingadozás meghatározásához a mérési kampány különböző hétköznapijainak azonos órái során gyűjtött adatok átlagát használtam. A hétvégéken mért értékeket a közlekedés hétköznapioktól eltérő dinamikája (csúcsforgalmi időszakok hiánya) miatt zártam ki az átlagolásból. A 24. ábrán (lent) megfigyelhető, hogy az AAE átlagértéke 1,4 és 2,2 között változik. Legmagasabb értékeit a kora hajnali (02:00) és a késő esti (22:00), míg a legalacsonyabb AAE értékeket a reggeli (8:00) és a délutáni (17:00) időszakokban veszi fel. 12:00 körül megfigyelhető továbbá egy lokális maximum az AAE értékekben. A görbén satírozott részel tüntettem fel az adott órák átlagértékekhez tartozó hibahatárokat.

Az ábrán látható hibahatárok nem a mérési bizonytalanság, hanem a különböző napokon, de ugyanazon időszakokban a források intenzitásában és a meteorológia körülmények különbségében megjelenő eltéréseket reprezentálják. A légköri korom aeroszolk AAE értéke és a kémiai összetétel között, ahogy azt az előző fejezetekben kontrollált körülmények között generált szintetikus mintákon már igazoltam, erős korreláció mutatható ki [Schnaiter et al., 2005]. A közelmúltban kimutatták, hogy városi környezetben az AAE értékének napszakos ingadozását a széntartalmú aeroszol összetételében bekövetkező változások indukálják [Favez et al., 2009; Lewis et al., 2008; Chakrabatry et al., 2010; Flowers et al., 2010; Ajtai et al., 2011]. A légköri mérések során tapasztalt alacsonyabb AAE értékek fosszilis tüzelőanyagok magasabb hatásfokú égetésének melléktermékeként képződő korom aeroszol domináns jelenléte esetén fordulnak elő [Bond 2001; Bergstrom et al., 2002]. A magasabb AAE értékeket pedig a BrC összetevők dominanciáját jelzik [Favez et al., 2009; Lewis et al., 2008]. A mért AAE értékek napszakos ingadozását már korábbi tanulmányokban is kimutatták [Soni et al., 2010; Gyawali et al., 2012]. Ezekben a vizsgálatokban az AAE napi menetét a kémiai és/vagy a források relatív aktivitásában bekövetkező változásokkal magyarázták.

Méreteloszlás

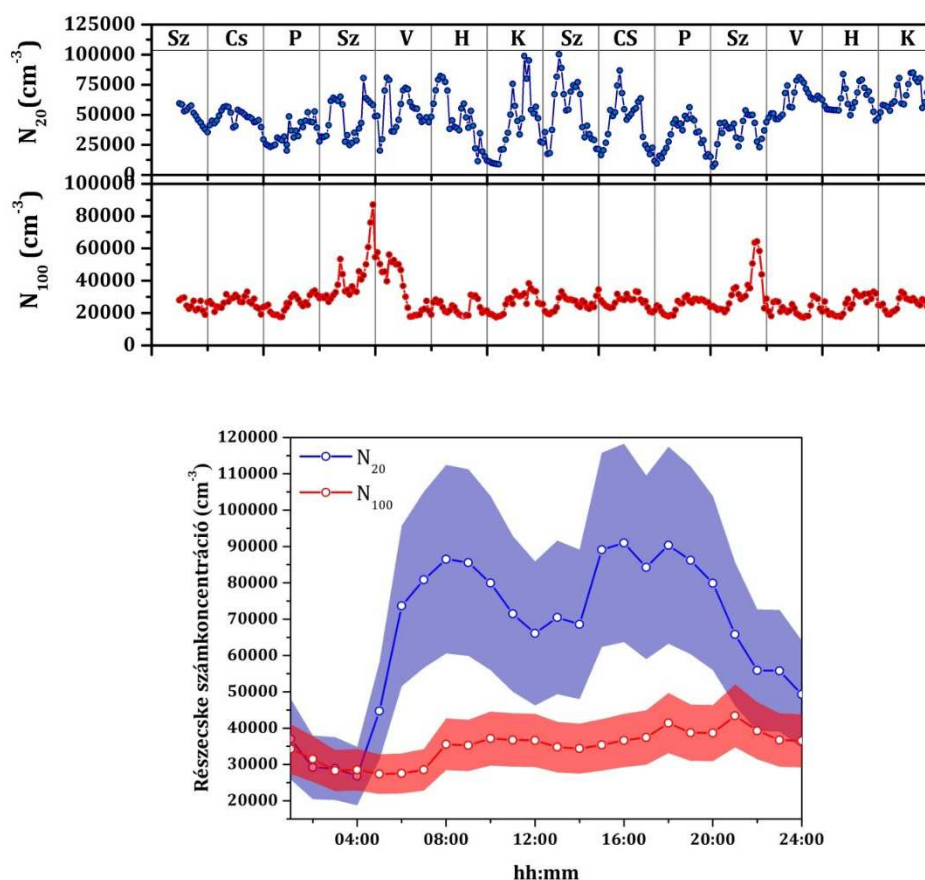
A mért méreteloszlás adatok kiértékelését a Heintzenberg (1994) által javasolt független módusok lineáris összegzésén alapuló módszerrel végeztem. A mért adatsor elemzése során két egymástól jól megkülönböztethető lognormális eloszlású karakterisztikus módust azonosítottam. Az egyik 15-25 nm közötti, a másik 100 nm körüli szám szerinti medián átmérővel (CMD) rendelkezett. Az egyes módusokhoz tartozó részecskék szám szerinti koncentrációját a továbbiakban N_{20} -al és N_{100} -al jelölöm. A 25. ábra a mérési kampány során három különböző időszakban mért, az adott napszakra jellemző átlagolt méreteloszlást mutat be. Az ábra bal oldalán a reggeli csúcsforgalomhoz kapcsolódó, középen a kora délutáni mérsékelt forgalmú, míg a jobb oldalon a hajnali forgalommentes időpontokban mért méreteloszlás spektrumok láthatóak. Az ábrán megfigyelhető, hogy a két módus mindenkor jelen van, de egymáshoz viszonyított arányuk eltér a nap különböző szakaszaiban. Az egyes módusok (piros és kék görbe) összegzése során kapott görbe (sötétkék görbe) jól illeszkedik a mért értékekre (kék pontok) (25. ábra). Ez azt jelzi, hogy a légköri aeroszolkok a $d < 400$ nm mérettartományban kizárólagosan ebben a két módusban manifesztálódnak.



25. ábra. A hétköznapi különböző időszakra jellemző tipikus méreteloszlás görbék és az adatokra illesztett kétmódusú lognormális görbék.

A szakirodalom az N_{20} módusba eső aeroszoloikat a frissen emittált közlekedési korom részecskékkel, míg az N_{100} módusba eső részecskéket a fatüzelés során keletkezett magasabb szerves anyag tartalommal rendelkező részecskékkel azonosítják [Bond et al., 2002; Wehner és Wiedensohler, 2003; Rissler et al., 2006].

Az egyes módusokhoz tartozó részecskék koncentrációjának időbeli változását a 26. ábra (fent) mutatja be. A két azonosított módus dinamikája alapvetően eltér egymástól. Az N_{20} minden nap erős ingadozást mutat, míg az N_{100} adatsorban jelentős változás csak hétköznap-hétféle viszonylatban figyelhető meg (hétfégre eső csúcs).



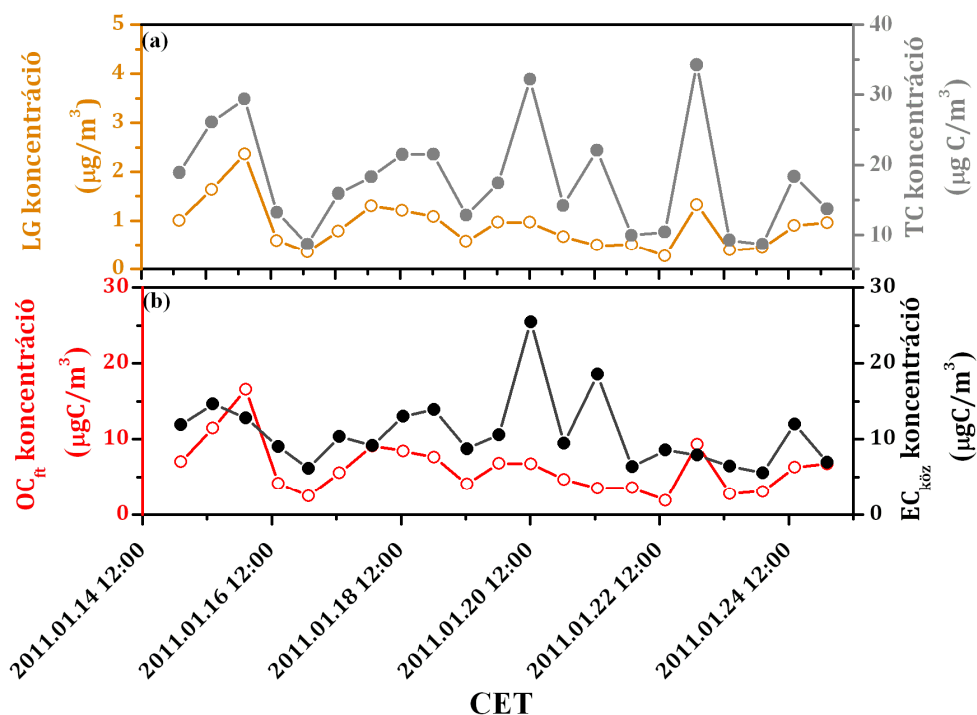
26. ábra. A méreteloszlásban azonosított két módus szám szerinti koncentrációinak idősora (fent) és átlagos napi ingadozása (lent).

A két módus napszakos ingadozásának vizsgálatához ábrázoltam a különböző hétköznapok azonos óráira meghatározott N_{100} és N_{20} adatok átlagát (26. ábra, lent). Az ábrán satírozott résszel jelöltem az átlagolás hibahatárait. A hibahatárok ebben az esetben sem a mérőműszer által szolgáltatott adatok megbízhatóságát jelölik, hanem a különböző napok azonos időszakához tartozó értékek közötti eltérések következményei.

Az ábráról megállapítható, hogy a N_{20} módus maximumértékeket vesz fel a reggeli és a délutáni csúcsforgalomban (~8:00 és ~17:00), a hajnali és a késő esti órákban minimum értékekkel rendelkezik. Továbbá dél körül lokális minimum értéket vesz fel. Ez a napi menet éppen ellentétes lefutású az AAE 24. ábrán (lent) látható napszakos ingadozásával. Az N_{100} módusba eső részecskék számkoncentrációjában ugyanakkor nem látható karakterisztikus napi fluktuáció. A hajnali órákra kismértékben nő a részecskék koncentrációja, ami feltehetőleg a keveredési rétegvastagság csökkenésével hozható összefüggésbe [Schäfer et al., 2006]. Az N_{20} részecskék koncentrációja a csúcsforgalom időszakában növekszik meg, valamint az N_{100} részecskék mennyiségének hétvégi növekedése az AAE értékek emelkedésével együttesen jelentkezik. Mindez tovább erősíti azt a korábban már említett, a szakirodalomban feltárt munkahipotézist, hogy a közlekedési eredetű részecskék 20 nm, a fűtési eredetűek 100 nm-es átlagos átmérővel jellemezhetőek.

Kémiai összetétel

A 27/a ábrán a filteres mintavétel kémiai analízise alapján meghatározott LG és TC koncentráció értékeket tüntettem fel.



27. ábra. A teljes szén és levoglükozán (a), továbbá a belőlük származtatott fűtési eredetű szerves szén és közlekedési eredetű elemi szén (b) koncentrációinak időszora.

Ki kell emelni, hogy az LG koncentráció átlagértéke a mérés során $896 \pm 497 \text{ ng/m}^3$ volt, mely szembeötlően magas a korábbi tanulmányokban kimutatott európai városi átlagkoncentrációkhoz képest, amely az irodalmi adatok szerint $60\text{--}900 \text{ ng/m}^3$ tartományon belül változik [Szidat et al., 2009].

Az LG ÉS TC adatokból következtettem a fatüzelésből származó szerves szén (OC_{ft}) és a közlekedési eredetű elemi szén ($EC_{köz}$) mennyiségére bizonyos egyszerűsítő feltételek mellett.

A levoglükozán a fatüzelés egyik ismert nyomjelzője, a forrásazonosító eljárásokban bevett gyakorlat, hogy mennyiségéből egy egyszerű konverziós faktorról (a továbbiakban c -vel jelölöm) határozzák meg az OC_{ft} hányadát [Fine et al., 2002; Puxbaum et al., 2007] :

$$OC_{ft} = c \cdot LG \quad (25)$$

Ha feltételezzük, hogy i) a széntartalmú aeroszol két fő forrása a közlekedés és a fűtés, továbbá ii) a fűtési eredetű részecskék döntő hányada a fatüzelésből származik, akkor az aeroszol teljes széntartalma az alábbi módon fejezhető ki:

$$TC = EC_{köz} + OC_{ft} (+EC_{ft} + OC_{köz}) \quad (26)$$

Az i) feltétel a mérési helyszín jellege és az előzőekben ismertetett mérési adatok alapján valószínűsíthetően esetünkben is fennáll. Az ii) feltételt alátámasztja, hogy a KSH 2007-es adatai alapján, Szegeden az egyedi fűtést kiemelkedően magas arányban használja a lakosság [KSH, 2007]. Arról nincs információ, hogy a fűtéstípusok megoszlása az egyedi fűtés kategórián belül miként alakul, de költséghatékonysága miatt vélhetően a fatüzelés tekinthető a domináns fűtéstípusnak. Ezt a kiemelkedően magas LG koncentráció is igazolni látszik. A 26. egyenlet zárójelben szereplő tagjai elhanyagolhatóak, mert a jelentős fatüzelési forrás miatt a közlekedés járuléka a szerves szén mennyiséghez csekély, továbbá télen, városi környezetben a fatüzelés során keletkező elemi szén járuléka a közlekedés elemi szén járulékához képest elhanyagolhatónak tekinthető [Szidat et al., 2009]. A fenti egyszerűsítő megállapítások figyelembevételével az $EC_{köz}$ az alábbi összefüggés alapján kifejezhető:

$$EC_{köz} = TC - c \cdot LG \quad (27)$$

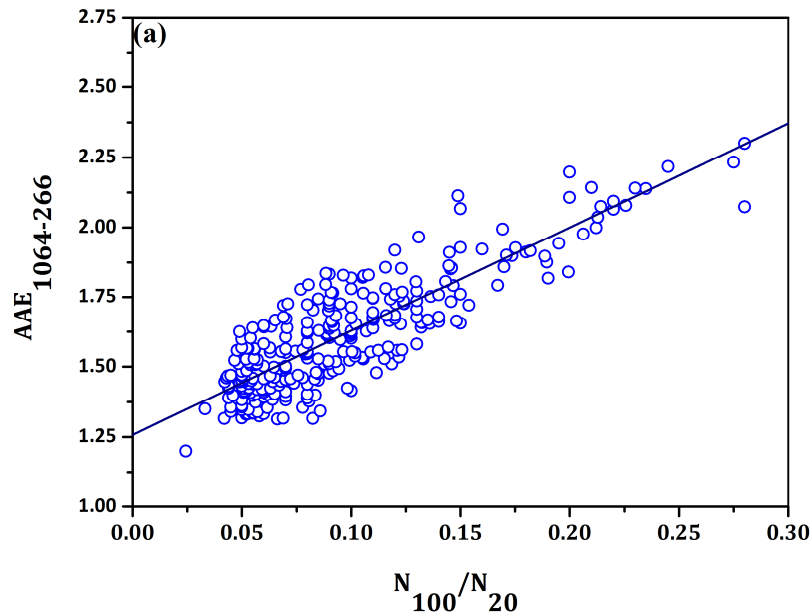
A fenti mennyiségek számolásánál 7-es c faktort használtam, melyet az $OC_{ft}/EC_{köz}$ arány és a fotoakusztikusan mért AAE értékek közötti korreláció erősségének iterációs úton történő maximalizálásával állapítottam meg [Utry et al., 2014]. Ez az érték jó egyezést mutat az irodalomban talált 7,35-ös OC/LG aránnyal, melyet Fine és munkatársai (2002) határoztak meg, továbbá Puxbaum és munkatársai (2007) európai háttér aeroszol biomassa-égetéshez köthető járulékának meghatározására használtak fel. A 27/b ábrán a származtatott OC_{ft} és $EC_{köz}$ mennyiségeket ábrázoltam.

Összefoglalásként elmondható, hogy az alábbi forrás-specifikus mennyiségeket származtattam a mért mennyiségekből:

- AAE: *a közlekedés és fűtés forrásarányának indikátora*
- N_{100} , OC_{ft} : *a fűtés indikátora*
- N_{20} , EC_{wb} : *a közlekedés indikátora*

4.2.3. A forrás-specifikus jellemzők és az AAE közötti kapcsolat

Az előző alfejezetben megnevezett forrás-specifikus légköri indikátorok és az AAE között fellépő kapcsolat feltárásához és számszerű jellemzéséhez az indikátor mennyiségekből a fűtés és a közlekedés relatív kibocsátási aktivitásával arányos mennyiségeket képeztem. Az általam vizsgált adatképzések a következők voltak: N_{100}/N_{20} , $OC_{ft}/EC_{köz}$. Az így kapott mennyiségpárok függvényében ábrázoltam az AAE adatokat. Az adatképzések és az AAE közötti korrelációt az adathalmazra illesztett regressziós egyenes meredekségével (m), korrelációs (R) és determinisztikus (R^2) együtthatóival jellemeztem.

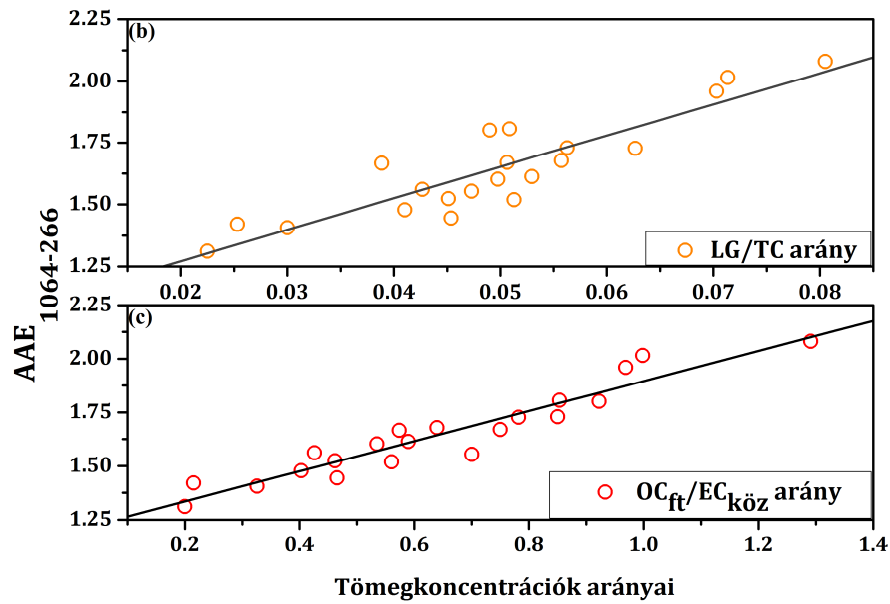


28. ábra. 4- λ PAS teljes hullámhossztartományára (@1064-266) illesztett AAE értékek és a 100, illetve 20 nm szám szerinti medián átmérővel jellemzett módushoz tartozó részecskék aránya közötti kapcsolat.

A 28. ábrán az $AAE_{1064-266}$ értékeit ábrázoltam az N_{100}/N_{20} adatok függvényében. Az ábrán jól látható, hogy az összetartozó adatokra egyenes illeszthető. A lineáris kapcsolat erősségét leíró mennyiségeket a 6. táblázatban foglaltam össze. Ez a táblázat tartalmazza a teljes hullámhossztartományra meghatározott AAE értékeken túl a rész-hullámhossztartományok aránypárokkal való kapcsolatának jellemzését is.

Az N_{100}/N_{20} és az $AAE_{1064-266}$ értékek között talált szoros kapcsolatnak két lehetséges magyarázata van; a részecskék mérete van közvetlen hatással az Angström exponensre, vagy a két mennyiség közvetett kapcsolatban áll a kémiai összetételen keresztül. A vizsgált részecskék jellemző mérete és a gerjesztő hullámhosszak nagyságának az aránya minden esetben kisebb, mint egy. Tehát esetünkben mindkét karakterisztikus módus részecskéi a Rayleigh tartományba esnek, ezért térfogati abszorbernek tekinthetők [Moosmüller et al., 2009]. Ebből következően az abszorpció a részecskék térfogatával skálázódik, az AAE így méret-függetlennek tekinthető.

Az AAE így nem a részecskeméret, hanem a kémiai összetétel változásait tükrözi. Ennek további bizonyítéka az LG/TC és a belőle származtatott $OC_{ft}/EC_{köz}$ arány között talált szoros kapcsolat is (29. ábra).



29. ábra. 4-λ PAS teljes hullámhossztartományára (@1064-266) illesztett AAE értékek és levoglükozán/teljes szén (b), továbbá a belőlük származtatott fűtési eredetű szerves szén/közlekedési eredetű elemi szén (c) arányok közötti kapcsolat.

	<i>AAE</i> ₁₀₆₄₋₂₆₆			<i>AAE</i> ₁₀₆₄₋₅₃₂			<i>AAE</i> ₅₃₂₋₃₅₅			<i>AAE</i> ₃₅₅₋₂₆₆		
	<i>R</i>	<i>R</i> ²	<i>m</i>	<i>R</i>	<i>R</i> ²	<i>M</i>	<i>R</i>	<i>R</i> ²	<i>m</i>	<i>R</i>	<i>R</i> ²	<i>m</i>
<i>N</i> ₁₀₀ / <i>N</i> ₂₀	0,86	0,7	3,71	0,72	0,5	2,01	0,9	0,8	3,6	0,93	0,9	7,05
<i>LG/TC</i>	0,89	0,8	13,03	0,74	0,6	7,10	0,9	0,8	13,1	0,95	0,9	25,2
<i>OC</i> _{ft} / <i>EC</i> _{köz}	0,95	0,9	0,70	0,81	0,7	0,40	0,9	0,7	0,80	0,96	0,9	1,29

6. táblázat. A különböző hullámhossztartományokra számolt AAE értékek és a forrás-specifikus aránypárok közötti lineáris kapcsolat erősségét jellemző paraméterek (*R*-korrelációs együttható, *R*², *m*-regressziós egyenes meredeksége).

A 6. táblázat a teljes hullámhossztartományra és szomszédos hullámhosszpárookra számolt AAE értékek és a vizsgált mennyiségpárok közötti korrelációk számszerűsített jellemzőit foglalja össze a korrelációk erősségének sorrendjében. Az AAE és a forrás-specifikus adatszárak közötti korreláció az 1064-532 nm hullámhossztartományban a leggyengébb, a rövidebb hullámhosszak felé nő és az UV tartományban (266-355nm) felvett értékei meg is haladják a teljes hullámhossztartományra (1064-266nm) vonatkoztatott értékeket.

Összefoglalásként megállapítható, hogy más téli terepi mérések következtetéseivel analóg módon [Sandradowi et al., 2008a, 2008b], a részecskeméret helyett a kémiai összetétel az, ami az AAE értékére elsődlegesen hatást gyakorol.

Ezt az AAE és az $OC_{ft}/EC_{köz}$ arány közötti szoros kapcsolat is bizonyítja. A magas AAE a fatüzelés, míg az alacsony AAE értékek a közlekedés dominanciáját tükrözik.

4.2.4. A források járulékának meghatározása az Aethalometer-modell alapján

Az ismertett eredményeket felhasználva az alábbi alfejezetben bemutatom a fotoakusztikus módszer egy lehetséges, a kibocsátó források valós idejű azonosítására vonatkozó alkalmazását. A fotoakusztikusan meghatározott OAC értékekre alkalmazva a 2.2.3. fejezetben leírt Aethalometer-modellt, meghatároztam a fűtés és a közlekedés mérés időtartama alatt jellemző járulékát. Az Aethalometer-modellben a 4-λ PAS műszer 266 és 1064 nm-en mért abszorpció adatai mellett a levoglükozán és TC mérési adatokból származtatott aeroszol szervesanyag tartalom (OM) és EC adatokat használtam fel.

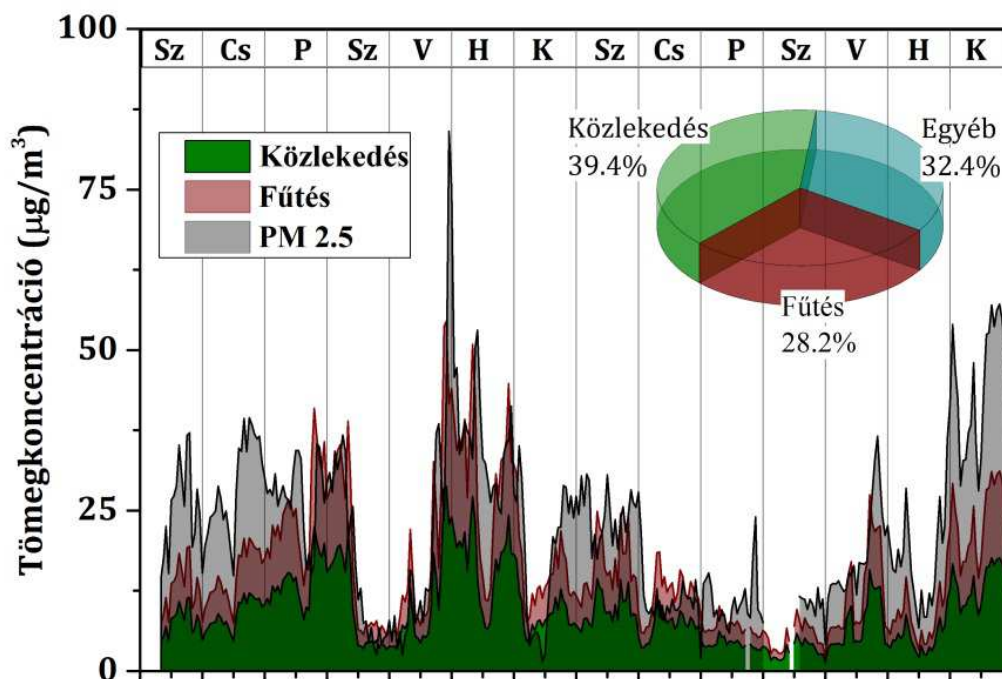
A modell gyakorlati alkalmazása során általában az Aethalometer 370-950 nm-es hullámhossztartományára meghatározott AAE-t használják, melyet a közlekedési emisszió esetén 1 körüli $AAE_{köz}$ értékkel, a fűtési eredetű aeroszolra vonatkozóan 2 körüli AAE_{ft} értékkel jellemezznek. Saját méréseim eltérő hullámhossztartománya miatt az irodalmi adatokat nem alkalmazhattam. A mért AAE és méreteloszlás adatokra alapozva kidolgoztunk azonban egy eljárást, melynek segítségével az adott mérési helyszínt jellemző valós $AAE_{köz}$ és AAE_{ft} meghatározhatóak [Ajtai et al., 2014]. Így a modellszámítások során $AAE_{köz}=1,17$, illetve $AAE_{ft}=2,62$ értékeket használtam.

Az OM adatokat az irodalomban leírt gyakorlat alapján úgy származtattam, hogy az LG adatokat egy konverziós faktorral szoroztam (~ 10) [Szidat et al., 2009]. Az EC adatok származtatásának módját már a dolgozat korábbi (3.1.2.3.) fejezetében leírtam.

A 2.2.3. fejezetben leírt egyenletek megoldásával és a lineáris regresszió végrehajtásával kiszámoltam a közlekedési és fatüzelési eredetű aeroszol becsült járulékát a szegedi PM_{2.5} frakcióhoz a mérési kampány teljes idejére (30. ábra).

Az ábrán látható, hogy a mérés idején a közlekedési aeroszol a PM_{2.5} frakció tömegének átlagosan 39,4%-át, míg a fatüzelési aeroszol a 28,2%-át teszi ki. Jóllehet a közlekedés a domináns forrás, a fatüzelési aeroszol járuléka is magasnak mondható.

Nem találtam erre vonatkozó szakirodalmi adatot Szegedhez hasonló európai vidéki város esetében, de összehasonlításképpen Londonban és Párizsban a téli PM_{2.5} frakció 12%-a származik fatüzelésből [Fuller et al., 2014; Bressi et al., 2014].



30. ábra. A közlekedési és fatüzelési eredetű aeroszol becsült járulékai a szegedi PM_{2.5} frakcióhoz a mérési kampány ideje alatt.

4.2.5. Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

IV. Szegeden végzett téli terepi mérés során kimutattam, hogy a fotoakusztikusan mért AAE értékek napi ingadozással rendelkeznek, melynek hátterében a közlekedési kibocsátás aktivitásának napi menete áll. Kimutattam és számszerűsítettem továbbá az AAE értékek hullámhosszfüggését a fotoakusztikus mérőműszer teljes hullámhossztartományában. Párhuzamosan mértem az aeroszol más karakterisztikus jellemzőit, úgymint részecskeméret és kémiai tulajdonságok (levoglükozán-, széntartalom). Bemutattam, hogy a mért mennyiségekből képzett arányok (N_{100}/N_{20} , LG/TC, $OC_{ft}/EC_{köz}$) alkalmasabbak a kibocsátó források relatív aktivitásának nyomon követésére, mint az egyes mennyiségek.

V. Feltártam a fotoakusztikusan mért abszorpcióból származtatott AAE értékek és a légköri aeroszolk forrás-specifikus fizikai és kémiai sajátosságai közötti összefüggéseket. Az AAE értékek és a fűtési eredetű szerves/közlekedési eredetű szervesetlen szénarány közötti erős korrelációk kimutatásával igazoltam, hogy az AAE értékét elsősorban a kibocsátó források relatív aktivitásában bekövetkező változások határozzák meg. Igazoltam továbbá, hogy a mennyiségek közötti kapcsolat szorossága függ az alkalmazott hullámhossztartománytól, az ultraibolya tartományban mutattam ki a legerősebb korrelációkat. Az $AAE@355-266nm$ és N_{100}/N_{20} ; LG/TC; $OC_{ft}/EC_{köz}$ arányok között rendre $R=0,93$; $R=0,95$; $0,96$ korrelációs együtthatók adódtak. Megállapítottam és az ún. Aethalometer-modell alkalmazásával demonstráltam, hogy az UV gerjesztést is alkalmazó több hullámhosszon történő fotoakusztikus mérések lehetőséget teremthetnek a kibocsátó források valós idejű szelektív azonosítására.

5. Összefoglalás

A légköri aeroszol elsősorban az éghajlatra és az emberi egészségre gyakorolt hatása miatt áll a tudományos érdeklődés homlokterében. Az abszorpciós spektrum a légköri aeroszol egyetlen olyan valós időben mérhető fizikai jellemzője, amely mind az éghajlati hatás, mind a kibocsátó források, mind pedig az élettani hatások vonatkozásában tartalmazhat információkat. Az abszorpciós tulajdonságok tanulmányozása tehát napjaink egyik aktuális és kiemelt jelentőségű tudományos célkitűzése. Míg a légköri aeroszol szórási sajátosságairól kielégítő ismeretekkel rendelkezünk, addig az aeroszol fényelnyelő komponenseiről rendelkezésre álló ismereteink meglehetősen hiányosak. A doktori munkám során a mesterségesen generált modell vagy re-diszpergált valós aeroszol minták laboratóriumi vizsgálatánál és a légköri aeroszol valós idejű vizsgálatánál egyaránt az optikai abszorpciós spektrum pontos meghatározása és a spektrum jelentéstartalmának vizsgálata állt a középpontban.

Az eredmények tézispontszerű megfogalmazása

I. Laboratóriumi körülmények között meghatároztam mesterségesen generált széntartalmú aeroszokok abszorpciós Angström exponens (AAE) értékeit. A négy-hullámhosszú fotoakusztikus aeroszolvérő teljes mérési hullámhossztartományára meghatározott AAE értékek az égési folyamatok modellezésén alapuló koromgenerátorok, tehát a lézeres ablációs módszer, a mini-Cast, illetve a Palas GFG 1000 készülék esetében rendre $1,04 \pm 0,11$, $1,25 \pm 0,14$ és $1,80 \pm 0,20$ értékeknek adódtak. A valós égetési folyamatok laboratóriumi körülmények közötti fotoakusztikus vizsgálata során a dízel autó és a fatüzelés által kibocsátott aeroszolra $1,30 \pm 0,14$ és $1,95 \pm 0,21$ AAE értékeket határoztam meg. A több hullámhosszon történő fotoakusztikus mérések alapján igazoltam, hogy a különböző aeroszol minták AAE értékük alapján jól megkülönböztethetők egymástól, továbbá a lézeres abláció által generált aeroszol kivételével AAE értékük hullámhosszfüggést mutat. A laboratóriumi fotoakusztikus mérések eredményei alapján megállapítottam, hogy az

égési folyamatok modellezésén alapuló különböző aeroszol generátorok optikai szempontból sikerrel modellezik az egyes valós égési folyamatokat. Abszorpciós válasz tekintetében a propán-levegő keverékének diffúziós égetésén alapuló mini-CAST generátor a dolgozatban bemutatott beállítások mellett a dízel kibocsátást, míg a szikrakisülés jelenségén alapuló Palas GFG 1000 készülék inkább a vegyes kibocsátással jellemezhető téli aeroszolt modellező részecskéket állít elő. A lézeres abláció a tiszta korom (BC) részecskéket modellezi jól optikai szempontból. A laboratóriumi fotoakusztikus vizsgálat eredményeit terepi mérések adataival összehasonlítva megállapítottam, hogy a laboratóriumi körülmények között mért értékek jó egyezést mutatnak a terepi mérések olyan (csúcsforgalmi vagy forgalommentes) időszakaiban mért átlagos AAE értékekkel, amikor feltehetőleg az aeroszol források egyike (közlekedés vagy fűtés) volt a domináns. Ez alapján közvetett módon arra a megállapításra jutottam, hogy terepi méréseim során a légköri körülmények befolyásoló hatása nem érvényesült számottevő mértékben.

[140]

II. Terepi körülmények között ősszel gyűjtött filteres mintáról izolált légköri humuszszerű anyag (HULIS) aeroszol fázisú, laboratóriumi vizsgálata során megállapítottam, hogy a HULIS a látható tartományban gyakorlatilag elhanyagolható ($2,97 \cdot 10^{-2} \pm 2,67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$ @532 nm), de a rövidebb hullámhosszak felé folytonosan növvő fajlagos abszorpcióval (MAC) rendelkezik. A HULIS MAC értéke az UV tartományban már összemérhető ($4,925 \pm 0,5418 \text{ m}^2/\text{g}$ @266 nm) a légköri aeroszol fő elnyelő komponensének, a korom aeroszol (BC) fajlagos abszorpciójával. Kimutattam továbbá a HULIS AAE értékének hullámhosszfüggését. A HULIS minta AAE értékei az 1064-532nm, az 532-355nm, valamint a 355-266 nm hullámhossztartományon rendre a következők voltak: $2,23 \pm 0,23$, $5,87 \pm 0,49$, $9,48 \pm 0,76$. Ez az eredmény összhangban van az irodalomban fellelhető folyadékfázisú mérések eredményeivel, de aeroszol fázisban elsőként mutattam ki.

Saját méréseim eredményét azonos helyszínen, nyáron gyűjtött HULIS minta in-situ vizsgálati módszerrel meghatározott eredményével összehasonlítva arra a következtetésre jutottam, hogy a HULIS aeroszol fázisban mért spektruma (a folyadék fázisú spektrumhoz hasonlóan) a források és/vagy képződési mechanizmusok indikátora lehet. Az aeroszol fázisú fotoakusztikus méréseim eredményét az UV-látható spektrofotometriai mérések eredményeivel összehasonlítva kísérleti úton

alátámasztottam, hogy a HULIS folyadék fázisban mért optikai tulajdonságai (MAC és AAE) kiterjeszthetők részecskékre abban az esetben, ha a részecskék alakja gömbbel közelíthető és mérete kicsi a besugárzás hullámhosszához viszonyítva. [141]

III. Fotoakusztikus módszerrel meghatároztam a talajeredetű por fő ásványi alkotóinak, úgymint agyagásványok (illit, kaolin és bentonit), oxidok (kvarc, hematit és rutil) és karbonát (mészkő) összetevők fajlagos abszorpciós együtthatóit (MAC). A mért értékekből képzetes törésmutató adatokat származtattam (k). A vizsgált minták elsősorban az ultraibolya tartományban mutatnak abszorpciót. Ebben a tartományban a porminták közül a hematit és rutil rendelkeznek a legmagasabb k értékekkel ($1,26 \pm 0,31$ és $1,1 \pm 0,28$ @266 nm). Összehasonlítva a széntartalmú aeroszolak hasonló adataival, megállapítható, hogy még ezen ásványi összetevők képzetes törésmutatói is elmaradnak a BC-t jellemző értékektől, a BrC részecskék k értékeivel azonban már összemérhetőek. A k értékek tekintetében az oxidokat az agyagásvány összetevők (illit, kaolin, bentonit) követik a sorban ($1,1 \cdot 10^{-2} \pm 2,8 \cdot 10^{-3}$, $4,2 \cdot 10^{-2} \pm 1,05 \cdot 10^{-2}$ és $3,1 \cdot 10^{-2} \pm 7,75 \cdot 10^{-3}$ @266 nm), míg a leggyengébb elnyeléssel a kvarc és a mészkő jellemezhető ($6,5 \cdot 10^{-3} \pm 1,63 \cdot 10^{-3}$ és $3,0 \cdot 10^{-3} \pm 7,5 \cdot 10^{-4}$ @266 nm). Ez utóbbi összetevők k értékei nagyságrendekkel kisebbek az aeroszol széntartalmú összetevőinél (BC, BrC).

A mérésekkel demonstráltam, hogy a fotoakusztikus módszer előnyös mérés technikai sajátosságainak köszönhetően (közvetlen, szórás-érzékeny és nullahátterű mérés technika lévén) sikeresen alkalmazható az alacsony abszorpciós együtthatóval rendelkező ásványi por összetevők abszorpciós sajátosságainak pontos és megbízható aeroszol-fázisú meghatározására. Kísérleti úton bizonyítottam, hogy a részecskevesztesség figyelembe vétele növeli a mérési eredmények megbízhatóságát. Az általam meghatározott MAC értékeket irodalmi adatokkal állítottam párhuzamba. Az összehasonlítás alapját az irodalmi adatok általam alkalmazott mérési körülményekre adaptált értékei képezték. Az irodalmi adatok közvetett mérési módszerekkel és tömbi fázisban, eltérő minta előkészítési körülmények, míg a saját adataim aeroszol fázisban közvetlenül és standardizált körülmények között kerültek meghatározásra. Igazoltam, hogy a fotoakusztikus módszer alkalmazható az optikai tulajdonságok tömbi-részecske átmeneteinek vizsgálata során, amennyiben azonos mintán, standardizált minta-előkészítést követően történnek az összehasonlító

mérések. Az eredmények hasznosíthatóak a légköri ásványi por globális sugárzási kényszerének modellezésénél. [142]

IV. Szegeden végzett téli terepi mérés során kimutattam, hogy a fotoakusztikusan mért AAE értékek napi ingadozással rendelkeznek, melynek hátterében a közlekedési kibocsátás aktivitásának napi menete áll. Kimutattam és számszerűsítettem továbbá az AAE értékek hullámhosszfüggését a fotoakusztikus mérőműszer teljes hullámhossztartományában. Párhuzamosan mértem az aeroszol más karakterisztikus jellemzőit, úgymint részecskeméret és kémiai tulajdonságok (levoglükozán-, széntartalom). Bemutattam, hogy a mért mennyiségekből képzett arányok (N_{100}/N_{20} , LG/TC, $OC_{ft}/EC_{köz}$) alkalmasabbak a kibocsátó források relatív aktivitásának nyomon követésére, mint az egyes mennyiségek. [143]

V. Feltártam a fotoakusztikusan mért abszorpcióból származtatott AAE értékek és a légköri aeroszokok forrás-specifikus fizikai és kémiai sajátosságai közötti összefüggéseket. Az AAE értékek és a fűtési eredetű szerves/közlekedési eredetű szervesetlen szénarány közötti erős korrelációk kimutatásával igazoltam, hogy az AAE értékét elsősorban a kibocsátó források relatív aktivitásában bekövetkező változások határozzák meg. Igazoltam továbbá, hogy a mennyiségek közötti kapcsolat szorossága függ az alkalmazott hullámhossztartománytól, az ultraibolya tartományban mutattam ki a legerősebb korrelációkat. Az AAE@355-266nm és N_{100}/N_{20} ; LG/TC; $OC_{ft}/EC_{köz}$ arányok között rendre $R=0,93$; $R=0,95$; $0,96$ korrelációs együtthatók adódtak. Megállapítottam és az ún. Aethalometer modell alkalmazásával demonstráltam, hogy az UV gerjesztést is alkalmazó több hullámhosszon történő fotoakusztikus mérések lehetőséget teremthetnek a kibocsátó források valós idejű szelektív azonosítására. [143]

Summary

Atmospheric aerosol stands in the focus of scientific interest mainly because of its climate relevance and effects on human health. The optical absorption spectrum is the only physical parameter that can be measured in real-time and which can carry information considering climatic impact, emitting sources and physiological effects. Thus, the investigation of optical absorption properties is one of the most timely and significant scientific goals of our time. Whereas we already acquire satisfying information on the scattering properties of atmospheric aerosol, our knowledge regarding its absorbing components is quite limited and imperfect. During my doctoral work I have been focusing on the precise determination and the thorough investigation of the explanation of the absorption spectra by the means of either laboratory studying artificially generated or re-dispersed real aerosol samples, and also real-time measurement of atmospheric aerosol.

Abstract of the PhD dissertation. Phrasing the new results.

I. I have determined the Absorption Angström Exponent (AAE) values of artificially generated carbon aerosol during laboratory measurements. The AAE values determined at all operating wavelengths of the Four Wavelength Photoacoustic Spectrometer were computed as 1.04 ± 0.11 , 1.25 ± 0.14 and 1.80 ± 0.20 in case of the soot generating methods modelling combustion processes like laser-ablation, mini-CAST and Palas GFG 1000. During the laboratory photoacoustic investigation of real combustion processes, the aerosol emitted by a diesel vehicle and wood combustion the AAE values were determined as 1.30 ± 0.14 és 1.95 ± 0.21 . Measurements carried out at multiple wavelengths have proved that the different aerosol samples can be well distinguished from each other based on their AAE values. Furthermore their AAE values show wavelength dependence with the only exception of laser-ablation. According to the laboratory photoacoustic measurements I have concluded that the different combustion-based soot generating methods well model real combustion processes considering optical response. From this point of view the mini-CAST generator which is based on propane burning in a diffusion flame is capable of

modelling diesel emission with the setup described in my dissertation. However, Palas GFG 100, which is based on spark discharge on graphite electrodes, well models the mixed aerosol emission most characteristic of winter urban areas. With the means of laser ablation black carbon (BC) particles can be generated. While comparing the results of the photoacoustic laboratory measurements with the data gained from field measurements I have concluded that the AAE values computed during laboratory measurements are in good agreement with that of field measurements among such time periods (rush hour or non-traffic) when only one of the emitting sources (traffic or wood burning) is dominant. According to this I took cognizance of the fact that the effect of atmospheric processes was negligible in case of my field measurements. **[140]**

II. During the laboratory investigation of atmospheric humic like substances (HULIS) isolated from filters collected during an autumn measurement campaign I have concluded that HULIS has negligible mass specific optical absorption coefficient values (MAC) in the visible range ($2.97 \cdot 10^{-2} \pm 2.67 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/\text{g}$ @532 nm), however towards shorter wavelengths it steadily increases. The UV range MAC value of HULIS is comparable ($4.925 \pm 0.5418 \text{ m}^2/\text{g}$ @266 nm) to that of the main absorbing component of atmospheric aerosol, black carbon (BC). Moreover I have determined the wavelength dependency of the MAC values of HULIS. The AAE values of the HULIS sample were the following on the specific wavelength ranges of 1064-532nm, 532-355nm and 355-266nm: 2.23 ± 0.23 , 5.87 ± 0.49 and 9.48 ± 0.76 . The result is tune with values determined during liquid-state measurements available in literature, however I was the first to determine these values during aerosol-phase measurements.

While comparing my results with data determined in case of HULIS samples collected at the same site during the summer, I came to the conclusion that the absorption spectra of HULIS determined in aerosol-phase (just as that in liquid-phase) can be an indicator of the emitting sources and/or the processes of formation. I have compared the results of my photoacoustic aerosol-phase measurements with liquid-phase measurement, as a result of which, I have experimentally confirmed that the optical properties (MAC and AAE) of HULIS measured in liquid-phase can be extended to particles in case the morphology of the particles can be estimated by spherical shape and the size of particles is small compared to the wavelength of excitation. **[141]**

III. By the means of photoacoustic measurements I have determined the mass specific optical absorption coefficient (MAC) values of soil-originating mineral dust (MD) components like clay minerals (illite, kaolin and bentonite), oxides (quartz, hematite and rutile) and carbonates (limestone). I have derived refractive index (k) values from the computed data. The investigated samples have remarkable optical absorption mostly in the ultraviolet range. In this range hematite and rutile have the highest k values (1.26 ± 0.31 és 1.1 ± 0.28 @266 nm). Compared with the values of carbon containing aerosol the imaginary parts of the complex refractive indices are negligible to BC, however comparable to the k values of BrC. Considering k values the oxides are followed by clay mineral compounds (illite, kaolin and bentonite): $1.1 \cdot 10^{-2} \pm 2.8 \cdot 10^{-3}$, $4.2 \cdot 10^{-2} \pm 1.05 \cdot 10^{-2}$ and $3.1 \cdot 10^{-2} \pm 7.75 \cdot 10^{-3}$ @266 nm, while quartz and limestone have the lowest optical absorption values $6.5 \cdot 10^{-3} \pm 1.63 \cdot 10^{-3}$ and $3.0 \cdot 10^{-3} \pm 7.5 \cdot 10^{-4}$ @266 nm). The k values of these components are two orders of magnitude lower than that of carbon aerosol (BC, BrC).

By the means of measurements I have demonstrated that the photoacoustic method, thanks to its advantageous characteristics (online, in-situ, insensitive-to-scattering and zero-background measurement technique), can be successfully applied for the precise and accurate aerosol-phase determination of the absorption properties of mineral dust components with low optical absorption coefficients. I have experimentally demonstrated that taking particle losses into consideration enhances the reliability of the measurement results. I have compared the determined values with data from the literature. The basis of the comparison were the literature values adapted for my specific measurement conditions. The literature values have been determined by off-line methods in bulk-phase in case of different sample preparation, while my data have been determined in aerosol-phase among standardized conditions. I have confirmed that this method can be applied in case of the bulk-particle transformation of optical properties, if the same sample is used, previously prepared under the same standardized conditions. The results can be used during the modelling of the global climate forcing of mineral dust. [142]

IV. During field measurements carried out in Szeged I have demonstrated that the photoacoustically measured AAE values have a daily fluctuation, which can be explained by the daily fluctuation of traffic emission activity. Moreover I have shown

and quantified the wavelength dependency of the AAE values in the complete measurement range of the photoacoustic instrument. I have been measuring the other characteristic parameters of atmospheric aerosol simultaneously, like size distribution and chemical properties (levoglucosan-, carbon-content). I have set forth that the ratios computed from the measured parameters (N_{100}/N_{20} , LG/TC, $OC_{\text{wood burning}}/EC_{\text{traffic}}$) are more suitable to monitor the relative activity of the emitting sources than the measured parameters themselves. **[143]**

V. I have revealed the relationships between the AAE values derived from the absorption determined by the photoacoustic method and the source-specific physical and chemical properties of atmospheric aerosol. By revealing the strong correlations between the AAE values and ratio of organic soot originating from wood burning and inorganic soot originating from traffic activity I have verified that the value of AAE is mostly determined by the relative changes in the activity of the emitting sources. I have further confirmed that the strength of the relationship of the different parameters strongly depend on the applied wavelengths. I have shown the strongest correlation in the ultraviolet range. The correlation factors of the relation between the $AAE@355-266\text{nm}$ and the N_{100}/N_{20} ; LG/TC; and $OC_{\text{wood burning}}/EC_{\text{traffic}}$ ratios were computed to be $R=0.93$; $R=0.95$; 0.96 . By using the Aethalometer model I have concluded and demonstrated that photoacoustic measurements carried out on multiple wavelengths including the UV range create the opportunity of the selective, real-time identification of the emitting sources. **[143]**

6. Köszönetnyilvánítás

Szeretném megköszönni témavezetőimnek, Dr. Ajtai Tibornak és Dr. Bozóki Zoltánnak a sok segítséget, tanácsot és ösztönzést, amit a doktori munkám során nyújtottak. Hálás vagyok a Fotoakusztikus Kutatócsoport tagjainak minden segítségért. Külön köszönet illeti Dr. Filep Ágnes, többek között azért, mert még egyetemi hallgató éveimben felkeltette érdeklődésemet az aeroszol-kutatás iránt és segített „belerázódni” a doktori munkába, továbbá Pintér Máté PHD hallgatót, mert lelkiismeretes és odaadó munkával segítette a mérések elvégzését és sok segítséget nyújtott az angol nyelvű összefoglaló elkészítésében.

Hálával tartozom:

- az Ablációs Kutatócsoportnak a közös munkáért,
- dr. Tóth Zsoltnak a SEM képek elkészítéséért,
- a MTA-PE Levegőkémiai Kutatócsoport munkatársainak a HULIS minta laboratóriumi vizsgálata során nyújtott szakmai tanácsaikért, illetve a terepen gyűjtött aeroszol minták kémiai analízisének elvégzéséért,
- az SZTE Fizikai Kémiai és Anyagtudományi Tanszék munkatársainak, Prof. Dr. Tombácz Etelkának és Dr. Illés Erzsébetnek a felmerülő problémák megoldására irányuló hasznos szakmai tanácsaikért az ásványi porok laboratóriumi mérése során,
- dr. Czitrovsky Aladárnak és kutatócsoportjának és a Hilase Kft. munkatársainak elsősorban a terepi méréseimhez nyújtott segítségükért,
- a Csongrád Megyei Kormányhivatalnak, mely adatszolgáltatásával segítette terepi méréseimet.

Fontos megemlíteni, hogy az alább felsorolt projektek nélkül nem jöhetett volna létre az általam elvégzett munka: OTKA (CNK 78549 és K 101905), TÁMOP (4.2.2./A-11/1/KONV-2012-0060, 4.2.2./A-11/1/KONV-2012-0047 és 4.2.4./A/2-11-1-2012-0001), és GOP 1.1.1.-11-2012-0114.

Továbbá köszönetet szeretnék mondani családomnak és páromnak, akik mindig mellettem álltak és fáradhatatlan humorukat mindig a megfelelő pillanatban vetették be.

7. Irodalomjegyzék

1. Ajtai, T., Filep, Á., Schnaiter, M., Linke, C., Vragel, M., Bozóki, Z., Szabó, G., Leisner, T., (2010a) A novel multi-wavelength photoacoustic spectrometer for the measurement of the UV-Vis_NIR spectral absorption coefficient of atmospheric aerosols. *J. Aerosol Sci.* 41: 1020-1029.
2. Ajtai, T., Filep, Á., Kecskeméti, G., Hopp, B., Bozóki, Z., Szabó, G., (2010b) Wavelength dependent mass-specific optical absorption coefficients of laser generated coal aerosols determined from multi-wavelength photoacoustic measurements. *Appl. Phys. A*, 103: 1165–1172.
3. Ajtai, T., Filep, Á., Utry, N., Schnaiter, M., Linke, C., M., Bozóki, Z., Szabó, G., Leisner, T. (2011) Inter-comparison of optical absorption coefficients of atmospheric aerosols determined by a multi-wavelength photoacoustic spectrometer and an Aethalometer under sub-urban wintry conditions. *J. Aerosol Sci.* 42: 859-866.
4. Ajtai, T., Utry, N., Pintér, M., Bozóki, Z. and Szabó, G. (2014) Two component source apportionment based on absorption and size distribution measurement, IAC 2014, Busan
5. Ajtai, T., Utry, N., Pintér, M., Kiss-Albert, G., Puskás, R., Tápai, Cs., Kecskeméti, G., Smausz, T., Hopp, B., Bozóki, Z., Kónya, Z., Szabó, G., (2015) Microphysical properties of carbonaceous aerosol particles generated by laser ablation of a graphite target. *Atmos. Meas. Tech.*, 8: 1207-1215.
6. Albrecht, B.A., (1989) Aerosols, cloud microphysics, and fractional cloudiness. *Science* 245: 1227–1230.
7. Alexander, D. T. L., Crozier, P. A., and Anderson, J. R., (2008) Brown carbon spheres in East Asian outflow and their optical properties. *Science*, 321: 833–836.
8. Andreae, M. O. and Merlet, P., (2001) Emission of trace gases and aerosols from biomass burning. *Global Biogeochem. Cy.*, 15: 955–966.
9. Andreae, M.O., Gelencsér, A., (2006) Black carbon or brown carbon? The nature of light-absorbing carbonaceous aerosol. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6: 3131–3148.
10. Arakawa, E. T., Tuminello, P. S., Khare, B. N., Millham, M. E., Authier, S. and co-authors, (1997) Measurement of optical properties of small particles. ORNL/CP–95872, Oak Ridge National Lab, United States.
11. Arnott, W. P., Moosmuller, H., and Walker, J., (2000) Nitrogen dioxide and kerosene-flame soot calibration of photoacoustic instruments for measurement of light absorption by aerosols. *Rev. Sci. Instrum.*, 71: 4545–4552.
12. Attwood, A. R., Greenslade, M. E. (2011) Optical Properties and Associated Hygroscopicity of Clay Aerosols, *Aerosol Sci. Technol.*, 45: 1350
13. Baduel, C., Voisin, D., and Jaffrezo, J.-L., (2010) Seasonal Variations of Concentrations and Optical Properties of Water Soluble HULIS Collected in Urban Environments. *Atmos. Chem. Phys.*, 10: 4085–4095.
14. Bauer, S.E., Y. Balkanski, M. Schulz, D.A. Hauglustaine, and F. Dentener, (2004) Global modelling of heterogeneous chemistry on mineral aerosol surfaces: The influence on tropospheric ozone chemistry and comparison to observations. *J. Geophys. Res.*, 109, D02304.

15. Baumgardner, D., Popovicheva, O., Allan, J., Bernardoni, V., Cao, J., Cavalli, F., Cozic, J., Diapouli, E., Eleftheriadis, K., Genberg, P. J., Gonzalez, C., Gysel, M., John, A., Kirchstetter, T. W., Kuhlbusch, T. A. J., Laborde, M., Lack, D., Müller, T., Niessner, R., Petzold, A., Piazzalunga, A., Putaud, J. P., Schwarz, J., Sheridan, P., Subramanian, R., Swietlicki, E., Valli, G., Vecchi, R., and Viana, M., (2012) Soot reference materials for instrument calibration and intercomparisons: a workshop summary with recommendations. *Atmos. Meas. Tech.*, 5: 1869–1887.
16. Bell, A.G. (1880) On the Production and Reproduction of Sound by Light. *American Journal of Science* 20: 305–324
17. Bergstrom, R. W., Russell, P. B., Hignett, P. (2002) On the wavelength dependence of the absorption of black carbon particles: predictions and results from the TARFOX experiment and implications for the aerosol single scattering albedo. *J. Atmos. Sci.*, 59: 567–577.
18. Bohor B. F., Hughes R.E., (1971) Scanning electron microscopy of clays and clay minerals. *Clays and Clay Minerals*, 19: 49–54.
19. Bohren, C. F. and Huffman, D. R., (1998) *Absorption and Scattering of Light by Small Particles*. Wiley, New York, xiv, 530.
20. Bohren, C.F., and Huffman, D.R. (1983) *Absorption and scattering of light by small particles*. John Wiley & Sons, New York
21. Bond, T. C., (2001) Spectral Dependence of Visible Light Absorption by Carbonaceous Particles Emitted from Coal Combustion. *Geophys. Res. Lett.*, 28: 4075–4078.
22. Bond, T. C., Covert, D. S., Kramlich, J. C., Larson, T. V., Charlson, R. J. (2002) Primary particle emissions from residential coal burning: Optical properties and size distributions, *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 107(D21), 8347.
23. Bond, T. C., Bergstrom, R.W., (2006) Light absorption by carbonaceous particles: an investigative review. *Aerosol Sci. Tech.* 40: 27–67.
24. Bond, T. C., S. J. Doherty, D.W. Fahey, P.M. Forster, T. Berntsen, B.J. DeAngelo, M.G. Flanner, S. Ghan, B. Kärcher, D. Koch, S. Kinne, Y. Kondo, P.K. Quinn, M.C. Sarofim, M.G. Schultz, M. Schulz, C. Venkataraman, H. Zhang, S. Zhang, N. Bellouin, S. K. Guttikunda, P.K. Hopke, M.Z. Jacobson, J. W. Kaiser, Z. Klimont, U. Lohmann, J. P. Schwarz, D. Shindell, T. Storelvmo, S. G. Warren, and C.S. Zender, (2013) Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 118: 5380–5552
25. Bozóki, Z., Pogány, A., Szabó, G. (2011) Photoacoustic instruments for practical applications: present, potentials and future challenges. *Appl. Spectrosc. Rev.* 46: 1–37.
26. Bressi, M., Sciare, J., Gherzi, V., Mihalopoulos, N., Petit, J. E., Nicolas, J. B., Moukhtar, S., Rosso, A., Feron, A., Bonnaire, N., Poulakis, E., Theodosi, C. (2014) Sources and geographical origins of fine aerosols in Paris (France). *Atmos. Chem. Phys.*, 14: 8813–8839.
27. Chakrabarty, R. K., Moosmüller, H., Chen, L.-W. A., Lewis, K., Arnott, W. P., Mazzoleni, C., Dubey, M. K., Wold, C.E., Hao, W. M. and Kreidenweis, S. M. (2010) Brown carbon in tar balls from smoldering biomass combustion. *Atmos. Chem. Phys.*, 10: 6363–6370.
28. Chirico, R., P. F. DeCarlo, M. F. Heringa, T. Tritscher, R. Richter, A. S. H. Prevot, J. Dommen, E. Weingartner, G. Wehrle, M. Gysel, M. Laborde, and U. Baltensperger, (2010) Impact of aftertreatment devices on primary emissions and secondary

- organic aerosol formation potential from in-use diesel vehicles: results from smog chamber experiments. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 11545-11563.
29. Claquin, T., Schulz, M., Balkanski, Y., & Boucher, O., (1998) Uncertainties in assessing radiative forcing by mineral dust. *Tellus B*, 50(5): 491-505.
 30. Collaud Coen, M., Weingartner, E., Apituley, E., Ceburnis, D., Fierz-Schmidhauser, R., Flentje, H., Henzing, J.S., Jennings, G. S., Moerman, M., Petzold, A., Schmid, O., Baltensperger, U. (2010) Minimizing light absorption measurement artifacts of the Aethalometer: evaluation of five correction algorithms. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3: 457-474.
 31. Conant, W. C., Seinfeld, J. H., Wang, J., Carmichael, G. R., Tang, Y., Uno, I., Flatau, P. J., Markowicz, K. M., and Quinn, P.K., (2003) A model for the radiative forcing during ACE-Asia derived from CIRPAS Twin Otter and R/V Ronald H. Brown data and comparison with observations. *J. Geophys. Res.*, 108: 8661.
 32. Cross, E. S., Onasch, T. B., Ahern, A., Wrobel, W., Slowik, J. G., Olfert, J., Lack, D. A., Massoli, P., Cappa, C. D., Schwarz, J.P., Spackman, J. R., Fahey, D. W., Sedlacek, A., Trimborn, A., Jayne, J. T., Freedman, A., Williams, L. R., Ng, N. L., Mazzoleni, C., Dubey, M., Brem, B., Kok, G., Subramanian, R., Freitag, S., Clarke, A., Thornhill, D., Marr, L. C., Kolb, C. E., Worsnop, D.R., and Davidovits, P., (2010) Soot particle studies – instrument intercomparison – project overview. *Aerosol Sci. Technol.*, 44: 592–611.
 33. De Haan, D.O., Corrigan, A. L., Smith, K. W., Stroik, D.R., Turley, J. J., Lee, F. E., Tolbert, M. A., Jimenez, J. L., Cordova, K. E., Ferrel, G. E., (2009) Secondary organic aerosol-forming reaction of glyoxal with amino acids. *Environ. Sci. Technol.* 43(8): 2818-2824.
 34. Demtröder, W. (2003) *Laser Spectroscopy: Basic Concepts and Instrumentation*, 3 ed., Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 380 pp.
 35. DeSouza-Machado, S. G., Strow, L. L., Hannon, S. E., and Motteler, H. E. (2006). Infrared dust spectral signatures from AIRS. *Geophys. Res. Lett.*, 33: L03801.
 36. Dinar, E., Mentel, T.F., Rudich, Y., (2006a) The density of humic acids and humic like substances (HULIS) from fresh and aged wood burning and pollution aerosol particles. *Atmos. Chem. Phys.* 6: 5213-5224.
 37. Dinar, E., Abo Rizig, A., Spindler, C., Erlick, C., Kiss, G., Rudich, Y. (2008) The complex refractive index of atmospheric and model humic-like substances (HULIS) retrieved by a cavity ring down aerosol spectrometer (CRD-AS). *Faraday Discuss.* 137: 279-295.
 38. Dong, Z., Qin, D., Kang, S., Ren, J., Chen, J., Cui, X., ...& Qin, X., (2014) Physicochemical characteristics and sources of atmospheric dust deposition in snow packs on the glaciers of western Qilian Mountains, China. *Tellus B*, 66, 20956.
 39. Duarte, R., Pio, C. A., and Duarte, A. C. (2005) Spectroscopic study of the water-soluble organic matter isolated from atmospheric aerosols collected under different atmospheric conditions. *Analy. Chim. Acta*, 530: 7–14.
 40. Egan, W. G., Hilgeman T. W. (1979) *Optical Properties of Inhomogeneous Materials: Applications to Geology, Astronomy, Chemistry, and Engineering*, Academic, San Diego, Calif.

41. Favez, O., Cachier, H., Sciare, J., Sarda-Estève R. and Matinon, L. (2009) Evidence for a significant contribution of wood burning aerosols to PM_{2.5} during the winter season in Paris, France. *Atmospheric Environment*, 43: 3640-3644.
42. Feczko, T., Puxbaum, H., Kasper-Giebl, A., Handler, M., Limbeck, A., Gelencsér, A., Pio, C., Preunkert, S., Legrand, M. (2007) Determination of water and alkaline extractable atmospheric humic-like substances with the TU Vienna HULIS analyzer in samples from six background sites in Europe. *J. Geophys. Res.* 112, D23S10.
43. Feng, Y., Ramanathan, V., and Kotamarthi, V. R. (2013) Brown carbon: a significant atmospheric absorber of solar radiation? *Atm. Chem. Phys.*, 13: 8607-8621
44. Filep, Á., Ajtai, T., Utry, N., Pintér, M., Nyila, T., Máté, Zs., Takács, Sz., Gelencsér, A., Hoffer, A., Schnaiter, M., Bozóki, Z., Gábor, Sz. (2013) Absorption spectrum of ambient aerosol and its correlation with size distribution in specific atmospheric condition after the red mud accident. *Aerosol Air Qual. Res.*, 13: 49-59.
45. Fine, P.M., Cass, G.R. and Simoneit, B.R.T. (2002) Chemical characterization of fine particle emissions from the fireplace combustion of woods grown in the southern United States, *Environ. Sci. Technol.*, 36: 1442–1451.
46. Finnlayson-Pitts, B.J., Finnlayson, J.N., (2001) *Atmospheric Chemistry: Fundamentals and Experimental Techniques*. John Wiley & Sons, New York.
47. Flowers, B.A., Dubey, M.K., Mazzoleni, C., Stone, E.A., Schauer, J.J., Kim, S.-W. (2010) Optical-chemical relationships for carbonaceous aerosols observed at Jeju Island, Korea with a 3-laser photoacoustic spectrometer. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.*, 10: 9369-9389.
48. Forster, P., and coauthors, (2007) Changes in atmospheric constituents and in radiative forcing, in: *Climate Change 2007: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, edited by: Solomon, S., Qin, D., Manning, M., Chen, Z., Marquis, M., Averyt, K. B., Tignor, M., and Miller, H. L., Cambridge University Press, New York.
49. Fuller, G.W., Tremper, A.H., Baker, T.D., Yttri, K.E., Butterfield, D. (2014) Contribution of wood burning to PM₁₀ in London. *Atmos. Environ.*, 87: 87-94.
50. Galloway, M.M., Chhabra, P.S., Chan, A.W.H., Surratt, J.D., Flagan, R.C., Seinfeld, J.H., Keutsch, F.N., (2009) Glyoxal uptake on ammonium sulphate seed aerosol: reaction products and reversibility of uptake under dark and irradiated conditions. *Atmos. Chem. Phys.* 9 (10): 3331-3345.
51. Gelencsér, A., Hoffer, A., Krivácsy, Z., Kiss, Gy., Molnár, A., Mészáros, E., (2002) On the possible origin of humic matter in fine continental aerosol, *J. Geophys. Res.* 107, D12.
52. Gelencsér, A., Hoffer, A., Kiss, G., Tombácz, E., Kurdi, R., and Bencze, L., (2003) In-situ formation of light-absorbing organic matter in cloud water. *J. Atmos. Chem.*, 45: 25–33.
53. Gelencsér, A., (2014) Koromrészek a légkörben. A kipufogócsőtől az éghajlat-módosításig. *Magyar Tudomány*, 2014 (11): 1366-1374 .
54. Ghosh, G., (1999) Dispersion-equation coefficients for the refractive index and birefringence of calcite and quartz crystals. *Opt. Commu.*, 163: 95–102.

55. Graber, E.R., Rudich, Y., (2006) Atmospheric HULIS: how humic like are they? A comprehensive and critical review. *Atmos. Chem. Phys.* 6: 729-753.
56. Guyon, P., Boucher, O., Graham, B., Beck, J., Mayol-Bracero, O.L., Roberts, G. C., Maenhaut, W., Artaxo, P., and Andreae, M. O., (2003) Refractive index of aerosol particles over the Amazon tropical forest during LBA-EUSTACH 1999, *J. Aerosol. Sci.*, 34: 883–907.
57. Gyawali, M., Arnott, W. P., Zaveri, R. A., Song, C., Moosmüller, H., Liu, L., Mishchenko, M. I., Chen, L.-W. A., Green, M. C., Watson, J. G., and Chow, J. C., (2012) Photoacoustic optical properties at UV, VIS, and near IR wavelengths for laboratory generated and winter time ambient urban aerosols, *Atmos. Chem. Phys.*, 12: 2587–2601.
58. Hansen, J. – Nazarenko, L. (2004) Soot Climate Forcing via Snow and Ice Albedos. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA.* 101: 423–428.
59. Havers, N., P. Burba, J. Lambert, and D. Klockow, (1998) Spectroscopic characterisation of humic-like substances in airborne particulate matter. *J. Atmos. Chem.*, 29: 45–54.
60. Hedberg, E., Kristensson, A., Ohlsson, M., Johansson, C., Johansson, P., Swietlicki, E., Vesely, V., Wideqvist, U., and Westerholme, R., (2002) Chemical and physical characterization of emissions from birch wood combustion in a wood stove. *Atmos. Environ.*, 36: 4823-4837.
61. Heintzenberg, J. (1994) Properties of the log-normal particle size distribution, *Aerosol Science and Technology*, 21: 46-48
62. Helsper, C., Mölter, W., Löffler, F., Wadenpohl, C., Kaufmann, S., Wenninger, G. (1993) Investigations of a new aerosol generator for the introduction of carbon aggregate particles. *Atmospheric Environment*, Vol. 27, No. 8., pp. 1271-1275.
63. Hoffer, A., Gelencsér, A., Guyon, P., Kiss, G., Schmid, O., Frank, G.P., Artaxo, P., Andreae, M.O., (2006) Optical properties of humic-like substances (HULIS) in biomass-burning aerosols. *Atmos. Chem. Phys.* 6: 3563-3570
64. IPCC, 2013: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. [szerk: Stocker, T. F., D. Qin, G.-K. Plattner, M. Tignor, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex and P. M. Midgley] (Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 1535 pp.
65. Jacobson MC, Hansson H-C, Noone KJ, Charlson RJ. (2000) Organic atmospheric aerosols: review and state of the science. *Reviews of Geophysics* 38: 267–94.
66. Kalashnikova, O. V., and I. N. Sokolik., (2004) Modeling the radiative properties of nonspherical soil-derived mineral aerosols. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 87(2): 137-166.
67. Kirchstetter, T. W., Novakov, T., and Hobbs, P. V., (2004. Evidence that the spectral dependence of light absorption by aerosols is affected by organic carbon, *J. Geophys. Res.-Atmos.*, 109, D21208.
68. Kiss, G., Varga, B., Gelencser, A., Krivacsy, Z., Molnar, A., Alsberg, T., Persson, L., Hansson, H. C., and Facchini, M. C., (2001) Characterisation of polar organic compounds in fog water, *Atmos. Environ.*, 35: 2193–2200,
69. Kiss, G., Varga, B., Galambos, I., Ganszky, I., (2002) Characterization of water-soluble organic matter isolated from atmospheric fine aerosol. *J. Geophys. Res.* 107, 8339.

70. Központi Statisztikai Hivatal Szegedi Igazgatósága (2007) Szeged népességének demográfiai és lakáshelyzete, ISBN 978-963-235-145-2
71. Krivacsy, Z., Kiss, G., and Varga, B. (2000) Study of humic-like substances in fog and interstitial aerosol by size-exclusion chromatography and capillary electrophoresis, *Atmos. Environ.*, 34:4273–4281.
72. Krivacsy, Z., Molnar, A., Tarjanyi, E., Gelencser, A., Kiss, G., and Hlavay, J., (1997) Investigation of inorganic ions and organic acids in atmospheric aerosol by capillary electrophoresis, *J. Chromatog. A*, 781: 223–231.
73. Lack, D. A., Lovejoy, E. R., Baynard, T., Pettersson, A. and Ravishankara, A. R. (2006) Aerosol absorption measurement using photoacoustic spectroscopy: sensitivity, calibration, and uncertainty developments. *Aerosol Sci. Technol.* 40(9): 697–708.
74. Lack, D. A., Langridge, J. M., Bahreini, R., Cappa, C. D., Middlebrook, A. M., and Schwarz, J. P., (2012) Brown carbon and internal mixing in biomass burning particles, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 109: 4802–4807.
75. Lack, D. A., Moosmüller, H., McMeeking, G., Chakrabarty, R. K., and Baumgardner, D. G., (2014) Characterizing elemental, equivalent black, and refractory black carbon aerosol particles: a review of techniques, their limitations and uncertainties, *Anal. Bioanal. Chem.*, 406: 99–122.
76. Lamarque, J.-F., T.C. Bond, V. Eyring, C. Granier, A. Heil, Z. Klimont, D. Lee, C. Liousse, A. Mieville, B. Owen, M.G. Schultz, D. Shindell, S.J. Smith, E. Stehfest, J. Van Aardenne, O.R. Cooper, M. Kainuma, N. Mahowald, J.R. McConnell, V. Naik, K. Riahi, and D.P. van Vuuren, (2010) Historical (1850–2000) gridded anthropogenic and biomass burning emissions of reactive gases and aerosols: Methodology and application. *Atmos. Chem. Phys.*, 10: 7017–7039.
77. Lewis, K., Arnott, W. P., Moosmüller, H., Wold, C. E. (2008) Strong spectral variation of biomass smoke light absorption and single scattering albedo observed with a novel dual-wavelength photoacoustic instrument. *Journal of Geophysical Research* 113, D16203.
78. Limbeck, A., Kulmala, M., Puxbaum, H., (2003) Secondary organic aerosol formation in the atmosphere via heterogeneous reaction of gaseous isoprene on acidic particles. *Geophysical Research Letters* 30, 19.
79. Linke, C., Möhler, O., Veres, A., Mohácsi, A., Bozóki, Z., Szabó, G., Schnaiter, M., (2006) Optical properties and mineralogical composition of different Saharan mineral dust samples: a laboratory study. *Atmospheric Chemistry and Physics* 6: 3315–3323.
80. Liu, H., Pinker, R.T., Chin, M., Holben, B., Remer, L. (2008) Synthesis of information on aerosol optical properties. *J. Geophys. Res.*, 113, D07206.
81. McConnell, C. L., Formenti, P., Highwood, E. J., and Harrison, M.A. J., (2010) Using aircraft measurements to determine the refractive index of Saharan dust during the DODO Experiments. *Atmos. Chem. Phys.*, 10: 3081–3098.
82. McNeil, L. E., & French, R. H., (2000) Multiple scattering from rutile TiO₂ particles. *Acta materialia*, 48: 4571–4576.
83. Mie, G., (1908) Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Physik*, 330: 377–445.
84. Mishchenko, M. I., (2006) Scale Invariance Rule in Electromagnetic Scattering. *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, 101: 411–415.
85. Moffet, R. C. and Prather, K. A., (2005) Extending ATOFMS measurements to include refractive index and density. *Anal. Chem.*, 77: 6535–6541.

86. Mogili, P. K., Young M. A., Kleiber P. D., Grasian V. H., (2007) Environmental aerosol chamber studies of extinction spectra of mineral dust aerosol components: Broadband IR-UV extinction spectra. *J Geophys. Res.: A*, 112, D21204.
87. Molnár, A., Mészáros, E., Hansson, H.C., Karlson, H., Gelencsér, A., Kiss, Gy., Krivácsy, Z., (1999) The importance of organic and elemental carbon in the fine atmospheric aerosol. *Atmospheric Environment* 33: 2745–2750.
88. Moore, R. H., Ziemba, L.D., Dutcher, D., Beyersdorf, A.J., Chan, K., Crumeyrolle, S., Raymond, T.M., Thornhill, K.L., Winstead, E.L. and Anderson, B.E., (2014) Mapping the Operation of the Miniature Combustion Aerosol Standard (Mini-CAST) Soot Generator. *Aerosol Sci. Technol.* 48: 467–479.
89. Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K., and Arnott, W. P., (2009) Aerosol Light Absorption and its Measurement: A Review. *J. Quant. Spectrosc. Ra.*, 110: 844–878.
90. Moosmüller, H., Chakrabarty, R. K., Ehlers, K. M., and Arnott, W. P., (2011) Absorption Ångström coefficient, brown carbon, and aerosols: basic concepts, bulk matter, and spherical particles. *Atmos. Chem. Phys.*, 11: 1217-1225.
91. Moosmüller, H., J. P. Engelbrecht, M. Skiba, G. Frey, R. K. Chakrabarty, and W. P. Arnott, (2012) Single Scattering Albedo of Fine Mineral Dust Aerosols Controlled by Iron Concentration. *J. Geophys. Res.* 117, D11210.
92. Mukai, H., and Y. Ambe, (1986) Characterization of a humic acid-like brown substance in airborne particulate matter and tentative identification of its origin. *Atmos. Environ.*, 20: 813–819.
93. Müller, T., Henzing, J.S., G. de Leeuw, A. Wiedensohler, A. Alastuey, H. Angelov, M. Bizjak, M. Collaud Coen, J.E. Engström, C. Gruening, R. Hillamo, A. Hoffer, K. Imre, P. Ivanow, G. Jennings, J. Y. Sun, N. Kalivitis, H. Karlsson, M. Komppula, P. Laj, S.-M. Li, C. Lunder, A. Marinoni, S. Martins dos Santos, M. Moerman, A. Nowak, J.A. Ogren, A. Petzold, J.M. Pichon, S. Rodriguez, S. Sharma, P.J. Sheridan, K. Teinilä, T. Tuch, M. Viana, A. Virkkula, E. Weingartner, R. Wilhelm, and Y.Q. Wang, (2011) Characterization and intercomparison of aerosol absorption photometers: result of two intercomparison workshops. *Atmos. Meas. Tech.*, 4: 245-268.
94. Neuberger, M., Rabczenko, D., Moshhammer, H., (2007). Extended effects of air pollution on cardiopulmonary mortality in Vienna. *Atmospheric Environment* 41: 8549–8556.
95. Pachon, J. E., Weber, R. J., Zhang, X., Mulholland, J. A., Russel A. G. (2013) Revising the use of potassium (K) in the source apportionment of PM_{2.5} *Atmos. Pollut. Res.*, 4: 14–21.
96. Petzold, A. and Niessner, R. (1996) Photoacoustic soot sensor for in-situ black carbon monitoring. *Appl. Phys. B.*, 63: 191-197
97. Petzold, A., Ogren, J. A., Fiebig, M., Laj, P., Li, S.-M., Baltensperger, U., Holzer-Popp, T., Kinne, S., Pappalardo, G., Sugimoto, N., Wehrli, C., Wiedensohler, A., and Zhang, X.-Y., (2013) Recommendations for reporting “black carbon” measurements, *Atmos. Chem. Phys.*, 13: 8365–8379.
98. Pöschl, U. (2003) Aerosol particle analysis: challenges and progress. *Analytical and bioanalytical chemistry*, 375: 30-32.
99. Puxbaum, H., Caseiro, A., Sánchez-Ochoa, A., Kasper-Giebl, A., Claeys, M., Gelencsér, A., Legrand, M., Preunkert, S., Pio, C. (2007) Levoglucosan levels at

- background sites in Europe for assessing the impact of biomass combustion on the European aerosol background, *J. Geophys. Res.*, 112, D23S05.
100. Querry, M. R. (1985) Optical constants. U.S. Army CRDEC, Contractor Report, Aberdeen Proving Ground, Md.
 101. Raes, F., Van Dingenen, R., Vignati, E., Wilson, J., Putaud, J.-P., Seinfeld, J.H., Adams, P., (2000). Formation and cycling of aerosol in the global troposphere. *Atmospheric Environment* 34: 4215–4240.
 102. Rao, K. N., (2002). Influence of deposition parameters on optical properties of TiO₂ films. *Optical Engineering*, 41: 2357-2364.
 103. Reid, J., Jonsson, H., Maring, H., Smirnov, A., Savoie, D., Cliff, S., Reid, E., Livingston, J., Meier, M., Dubovik, O., et al., (2003b). Comparison of size and morphological measurements of coarse mode dust particles from Africa. *J. Geophys. Res.*, 108, 8593.
 104. Rissler, J., Vestin, A., Swietlicki, E., Fisch, G., Zhou, J., Artaxo, P., Andreae, M. O. (2006) Size distribution and hygroscopic properties of aerosol particles from dry-season biomass burning in Amazonia, *Atmos. Chem. Phys.*, 6: 471-491.
 105. Roth, C., Ferron, G. A., Karg, E., Lentner, B., Schumann, G., Takenaka, S., Heyder, J. (2004) Generation of Ultrafine Particles by Spark Discharging. *Aerosol Science and Technology*, 38: 228–235.
 106. Salma, I., Maenhaut, W., Zemplén-Papp, É., Záray, Gy., (2001). Comprehensive characterisation of atmospheric aerosols in Budapest: Physicochemical properties of inorganic species. *Atmospheric Environment* 35: 4367–4378.
 107. Salma, I., Ocskay, R., Chi, X., Maenhaut, W., (2007). Sampling artefacts, concentration and chemical composition of fine water-soluble organic carbon and humic-like substances in a continental urban atmospheric environment. *Atmos. Environ.* 41: 4106-4118.
 108. Salma, I., Ocskay, R., Láng, G. G., (2008) Properties of atmospheric humic-like substances e water system. *Atmos. Chem. Phys.* 8: 2243-2254.
 109. Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Weingartner, E., Schmidhauser, R., Gysel, M. and Baltensperger, U. (2008a) A study of wood burning and traffic aerosols in an Alpine valley using a multi-wavelength Aethalometer. *Atmospheric Environment*, 42: 101-112.
 110. Sandradewi, J., Prévôt, A. S. H., Szidat, S., Perron N., Alfarra, M. R., Lanz, V. A., Weingartner, E., Baltensperger, U., (2008b) Using Aerosol Light Absorption Measurements for the Quantitative Determination of Wood Burning and Traffic Emission Contributions to Particulate Matter. *Environ. Sci. Technol.*, 42(9): 3316–3323.
 111. Schäfer, K., Emeis, S., Hoffmann, H., and Jahn, C. (2006) Influence of mixing layer height upon air pollution in urban and sub-urban areas. *Meteorol. Z.*, 15: 647-658.
 112. Schnaiter, M., Horvath, H., Möhler, O., Naumann, K.-H., Saathoff, H., Schöck, O.W. (2003) UV-VIS-NIR spectral optical properties of soot and soot-containing aerosols, *Journal of Aerosol Science*, 34: 1421-1444.
 113. Schnaiter, M., Schmid, O., Petzold, A., Fritzsche, L., Klein, K.F., Andreae, M.O., Helas, G., Thielmann, A., Gimmler, M., Möhler, O., Linke, C., Schurath, U. (2005) Measurement of wavelength-resolved light absorption by aerosols utilizing a UV-Vis-NIR extinction cell. *Aerosol Science and Technology*, 39: 249–260.

114. Schnaiter, M., Gimmler, M., Llamas, I., Linke, C. Jager, C., Mutschke, H. (2006) Strong spectral dependence of light absorption by organic carbon particles formed by propane combustion, *Atmos. Chem. Phys.*, 6: 2981–2990.
115. Schneider, J., Weimer, S., Drewnick, F., Borrmann, S., Helas, G., Gwaze, P., Schmid, O., Andreae, M. O., Kirchener, U. (2006) Mass spectrometric analysis and aerodynamic properties of various types of combustion-related aerosol particles. *International Journal of Mass Spectrometry*, 258 37-38.
116. Shapiro, E. L., Szprengiel, J., Sareen, N., Jen, C.N., Giordano, M.R., McNeill, V.F., (2009) Light-absorbing secondary organic material formed by glyoxal in aqueous aerosol mimics. *Atmos. Chem. Phys.* 9: 2289-2300.
117. Sheridan, P. J., Arnott, W. P., Ogren, J. A., Andrews, E., Atkinson, D. B., Covert, D. S., Moosmüller, H., Petzold, A., Schmid, B., Strawa, A. W., Varma, R., Virkkula, A. (2005) The Reno Aerosol Optics Study: An Evaluation of Aerosol Absorption Measurement Methods. *Aerosol Science and Technology*, 39: 1-16.
118. Slowik, J. G., Cross, E. S., Han, J.-H., Davidovits, P., Onasch, T. B., Jayne, J. T., Williams, L. R., Canagaratna, M. R., Worsnop, D. R., Chakrabarty, R. K., Moosmüller, H., Arnott, W. P., Schwarz, J.P., Gao, R.-S., Fahey, D. W., Kok G. L. & Petzold, A. (2007) An Inter-Comparison of Instruments Measuring Black Carbon Content of Soot Particles. *Aerosol Science and Technology*, 41: 295-314.
119. Sokolik, I., Andronova, A., and Johnson, T., (1993) Complex refractive index of atmospheric dust aerosols. *Atmospheric Environment*, 27: 2495–2502.
120. Sokolik, I.N. and Toon, O.B., (1999) Incorporation of mineralogical composition into models of the radiative properties of mineral aerosol from UV to IR wavelengths. *Journal of Geophysical Research* 104: 9423–9444.
121. Solomon, S., D. Qin, M. Manning, Z. Chen, M. Marquis, K. B. Averyt, M. Tignor, H. L. Miller (ed), (2007). *Climate Change 2007. Fourth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 996 pp
122. Soni, K., S. Singh, T. Bano, et al., (2010) Variations in single scattering albedo and Angstrom absorption exponent during different seasons at Delhi, India, *Atmos. Environ.*, 44: 4355–4363.
123. SOPRA N&K database,. URL: <http://www.sopra-sa.com/more/database.asp>.
124. Srinivasan, R, Mayne-Banton, V., (1982) Self-developing photoetching of poly(ethylene terephthalate) films by far ultraviolet excimer laser radiation. *Applied Physics Letters*, 41: 576–578.
125. Sun, H., Biedermann, L., Bond, T.C., (2007) Color of brown carbon: a model for ultraviolet and visible light absorption by organic carbon aerosol. *Geophys. Res. Lett.*, 34, L17813.
126. Szidat, S., Ruff, M., Perron, N., Wacker, L., Synal, H.-A., Hallquist, M., Shannigrahi, A.S., Yttri, K.E., Dye, C., Simpson, D., (2009) Fossil and non-fossil sources of organic carbon (OC) and elemental carbon (EC) in Göteborg, Sweden. *Atmos. Phys. Chem.* 9: 1521-1535.
127. Tegen, I., and I. Fung, (1994) Modeling of mineral dust transport in the atmosphere: Sources, transport, and optical thickness. *J. Geophys. Res.*, 99: 22897-22914.
128. Tegen, I., Lacis, A. (1996) Modeling of particle size distribution and its influence on the radiative properties of mineral dust aerosol. *J. Geophys. Res.*, 101: 19237–19244.

129. Todd, M., Washington, R., Martins, J., Dubovik, O., Lizcano, G., M'Bainayel, S., and Engelstaedter, S. (2007) Mineral dust emission from the Bodélé Depression, northern Chad, during BoDEx 2005. *J. Geophys. Res.*, 112, D06207.
130. Twomey, S. A., (1974) Pollution and the planetary albedo. *Atmospheric Environment* 8: 1251–1256.
131. Varga, B., Kiss, G., Ganszky, I., Gelencsér, A., Krivacsy, Z., (2001) Isolation of watersoluble organic matter from atmospheric aerosol. *Talanta* 55: 561-572.
132. Voisin, D., et al., (2012) Carbonaceous species and humic like substances (HULIS) in Arctic snowpack during OASIS field campaign in Barrow, *J. Geophys. Res.*, 117, D00R19.
133. Von der Weiden, S. L., Drewnick, F., & Borrmann, S., (2009) Particle Loss Calculator—A new software tool for the assessment of the performance of aerosol inlet systems. *Atmos. Meas. Tech.*, 2: 479-494.
134. Wang, J., Flagan, R. C., Seinfeld, J. H., Jonsson, H. H., Collins, D. R., Russell, P. B., Schmid, B., Redemann, J., Livingston, J.M., Gao, S., Hegg, D. A., Welton, E. J., and Bates, D., (2002) Clearcolumn radiative closure during ACE-Asia: Comparison of multiwavelength extinction derived from particle size and composition with results from Sunphotometry. *J. Geophys. Res.*, 107(D23), 4688.
135. WCP (1983) WMO Report of the Experts' Meeting on Aerosols and their Climatic Effects, number WCP-55, Geneva, Switzerland. World Meteorol. Org.
136. Wehner, B., Wiedensohler, A. (2003) Long term measurements of submicrometer urban aerosols: statistical analysis for correlations with meteorological conditions and trace gases. *Atmos. Chem. Phys.*, 3: 867-879.
137. Wex, H., Henning, T., Salma, I., Ocskay, R., Kiselev, A., Henning, S., Massling, A., Wiedensohler, A., Stratmann, F., (2007) Hygroscopic growth and measured and modeled critical super-saturations of an atmospheric HULIS sample. *Geophys. Res. Lett.*, 34, L02818.
138. WHO Regional Office for Europe (2007). Health relevance of particulate matter from various sources. Report on a WHO workshop. Copenhagen, WHO Regional Office for Europe (http://www.euro.who.int/_data/assets/pdf_file/0007/78658/E90672.pdf, accessed 5 January 2012).
139. Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M. C., Gelencser, A., Kiss, G., Krivacsy, Z., Molnar, A., Meszaros, E., Hansson, H. C., Rosman, K., and Zebuhr, Y., (1999). Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmos. Environ.*, 33: 2733-2743.

A tézispontokhoz kapcsolódó referált folyóiratcikkek

140. Utry, N., Ajtai, T., Pintér, M., Bozóki, Z., Szabó, G. (2014) Wavelength-Dependent Optical Absorption Properties of Artificial and Atmospheric Aerosol Measured by a Multi-Wavelength Photoacoustic Spectrometer. A laboratory and a field study. INT J THERMOPHYS 35: (12) 2246-2258
IF: 0.963
141. Utry, N., Ajtai, T., Filep, Á., Pintér, M., Hoffer, A., Bozóki, Z., Szabó, G. (2013) Mass specific optical absorption coefficient of HULIS aerosol measured by a four-wavelength photoacoustic spectrometer at NIR, VIS and UV wavelengths. Atmospheric Environment 69: 321-324
IF: 3.062
142. Utry, N., Ajtai, T., Pintér, M., Tombácz, E., Illés, E., Bozóki, Z., Szabó, G. (2015) Mass specific optical absorption coefficients and imaginary part of complex refractive indices of mineral dust components measured by a multi wavelength photoacoustic spectrometer, Atmos. Meas. Tech. 8: 401-410
IF: 3.368
143. Utry, N., Ajtai T., Filep, Á., Pintér, M., Török, Zs., Bozóki, Z., Szabó, G. (2014) Correlations between absorption Angström exponent (AAE) of wintertime ambient urban aerosol and its physical and chemical properties, Atmospheric Environment.95: 52-59.
IF: 3.062